



**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH**

Institut für Reaktorentwicklung

**Beiträge zur Auslegung und Bewertung von  
thermochemischen Kreisprozessen zur  
Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff  
aus Wasser mittels HTR-Wärme**

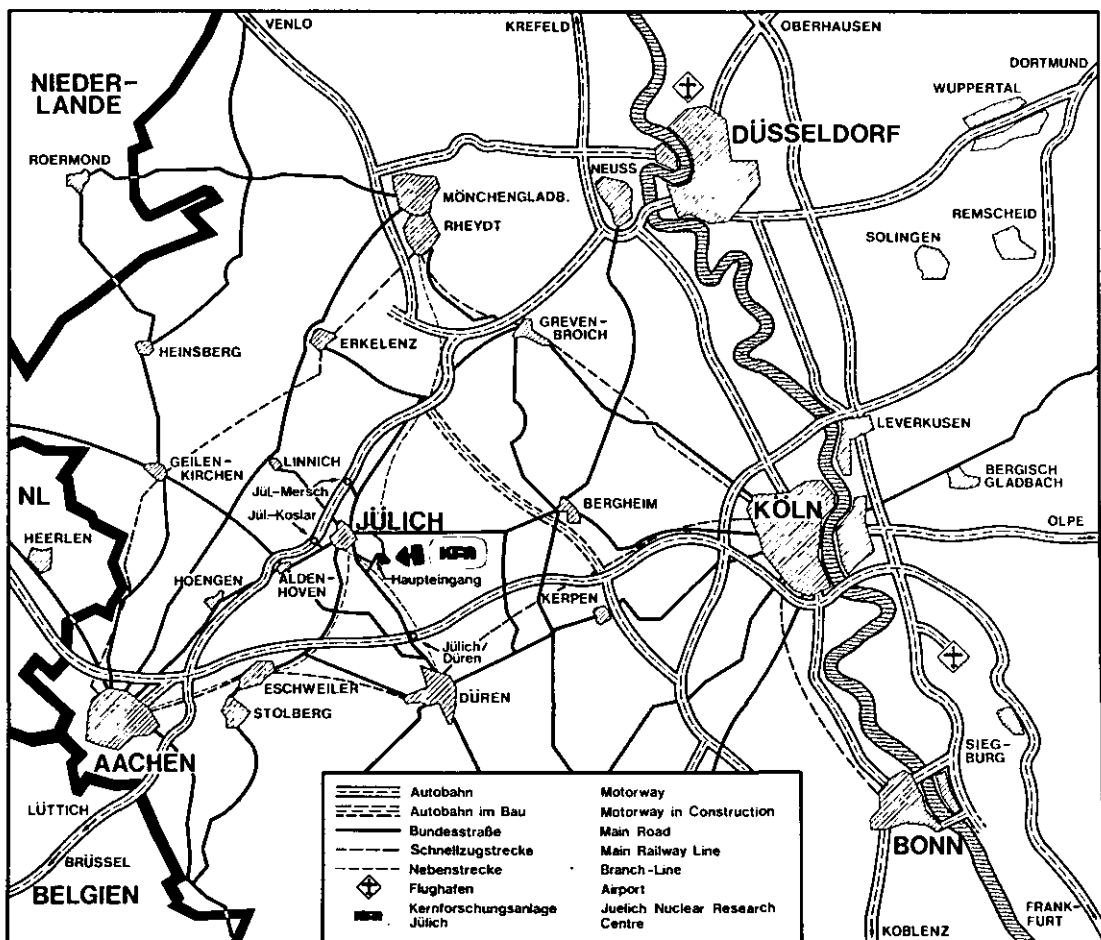
von

L. Winkel

Jül - Spez - 102

März 1981

ISSN 0343-7639



Als Manuskript gedruckt

## Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 102

Institut für Reaktorentwicklung Jül – Spez – 102

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61/610 · Telex: 833 556 kfa d

**Beiträge zur Auslegung und Bewertung von  
thermochemischen Kreisprozessen zur  
Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff  
aus Wasser mittels HTR-Wärme**

von

**L. Winkel**

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

CONTRIBUTION TO THE LAY OUT AND EVALUATION  
OF THERMOCHEMICAL CYCLES FOR THE PRODUCTION  
OF HYDROGEN AND OXYGEN FROM WATER BY THE  
MEANS OF HTR-HEAT

by

Ludwig Winkel

ABSTRACT

The important role of hydrogen as an energy carrier for the future is depicted. A new hybrid process is introduced, which is based upon the steam-tin-reaction followed by electrolytical decomposition of tin-dioxide.

The process flows of the sulfuricacid-hybrid-cycle, bromine-hydrogen-hybrid-cycle, sulfuricacid-iodine-cycle, copper-sulfate-hybrid-cycle, methane-methanol-sulfuricacid-cycle, zinc-selenium-cycle and lithiumhydride-hybrid-cycle are articulated in unit operations to comparable units. A comparison of the different water splitting cycles with coal gasification is performed.

The mass flows of the process fluids, the energy dependent mass flows, as well as the space times and the necessary inventory of the process fluid masses are compared.

Possible material problems are shown and suggestions are made for their solutions. The economy of hydrogen as an energy carrier is shown.

BEITRÄGE ZUR AUSLEGUNG UND BEWERTUNG  
VON THERMOCHEMISCHEN KREISPROZESSEN ZUR ERZEUGUNG  
VON WASSERSTOFF UND SAUERSTOFF AUS WASSER  
MITTELS HTR-WÄRME

von

Ludwig Winkel

KURZFASSUNG

Die Bedeutung von Wasserstoff als zukünftiger Energieträger wird dargelegt. Ein neuer Hybrid-Prozeß wird vorgestellt, der auf der Wasserdampf-Zinn-Reaktion mit anschließender elektrolytischer Zersetzung des Zinndioxids beruht.

Die Prozeßabläufe beim Schwefelsäure-Hybrid-Prozeß, Bromwasserstoff-Hybrid-Prozeß, Schwefelsäure-Jod-Prozeß, Kupfersulfat-Hybrid-Prozeß, Methan-Methanol-Schwefelsäure-Prozeß, Zink-Selen-Prozeß und Lithiumhydrid-Hybrid-Prozeß sind in Grundverfahrensfließbilder gegliedert und zu vergleichbaren Einheiten zusammengefaßt. Ein Vergleich der Wasserspaltprozesse mit den Kohlevergasungsverfahren ist durchgeführt.

Die bei den verschiedenen Verfahren auftretenden Massenströme der Kreismittel, die energiebezogenen Massenströme, die Verweilzeiten, sowie das notwendige Kreismittelinventar sind vergleichend gegenübergestellt.

Die möglichen Materialprobleme sind aufgezeigt und erste Lösungsvorschläge gemacht. Die Wirtschaftlichkeit von Wasserstoff als Energieträger ist dargelegt.

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
0. ZUSAMMENFASSUNG UND ERGEBNISSE	1
1. BEDEUTUNG VON WASSERSTOFF ALS ZUKÜNFTIGER ENERGIETRÄGER	7
1.1 Bedeutung von Wasserstoff für den zukünftigen Energiemarkt	9
1.2 Chancen für die Markteinführung von Wasserstoff	10
1.3 Zusammenfassende Aufzählung einiger Wasserspaltverfahren	12
1.3.1 Elektrolyseverfahren zur direkten Wasserspaltung	12
1.3.2 Zweistufige und mehrstufige Hybridverfahren	14
1.3.3 Thermochemische Prozesse	20
2. UNTERSUCHUNGEN ZUM ZINN-HYBRID-PROZESS	23
2.1 Kriterien für die Auswahl von Zinn als Reaktionsmetall	23
2.2 Die Zinn-Wasserdampf-Reaktion	24
2.3 Die Elektrolyse des Zinndioxids	26
2.4 Thermodynamische Betrachtung des Zinn-Prozesses	27
2.5 Entwurf einer verfahrenstechnischen Auslegung	31
2.6 Abschließende Bemerkungen und Ausblick auf weitere Entwicklungsschwerpunkte	34
3. EINTEILUNG DER PROZESSE IN PROZESSFAMILIEN	36
3.1 Vergleich der Prozeßfamilien im Hinblick auf die Abwärmeproduktion	37
3.2 Kriterien zur Auslegung von Prozessen	38
3.2.1 Prozeßbedingte Kriterien	38
3.2.2 Kriterien für die Prozeßführung	39
3.2.3 Übergeordnete Kriterien	40
3.3 Bemerkungen zu den aufgestellten Kriterien	42
4. THERMODYNAMISCHE BETRACHTUNGEN ZU THERMOCHEMISCHEN KREISPROZESSEN	43
4.1 Theoretische Wirkungsgraduntersuchungen von thermochemischen und thermomechanischen Kreisprozessen	45
4.2 Ähnlichkeitstheoretische Überlegungen im Hinblick auf den Vergleich chemischer Reaktionen	47
4.2.1 Durchführung einer Dimensionsanalyse zur Ermittlung der Affinität	49
4.2.2 Übergeordnete Begründung der Ähnlichkeitstheoretischen Aussage	52
4.3 Die Affinität als "Driving Force" chemischer Reaktionen	53

	Seite
5. VERFAHRENSTECHNISCHE BETRACHTUNG VON WASSERSPALT-PROZESSEN	56
5.1 Betrachtung der endothermen Reaktionen	56
5.1.1 Das chemische Gleichgewicht endothermer Reaktionen	58
5.1.2 Bemerkungen zu Umsatz und Kinetik	59
5.1.3 Wärmenutzen und Wärmeaufwand endothermer Reaktionen	60
5.2 Vergleich der Prozeßführung bei verschiedenen Wasserspaltverfahren	62
5.2.1 Schwefelsäure-Hybridprozeß	62
5.2.2 Bromwasserstoff-Hybridprozeß	64
5.2.3 Schwefelsäure-Jod-Kreisprozeß	65
5.2.4 Kupfersulfat-Hybridprozeß	66
5.2.5 Methan-Methanol-Schwefelsäure-Kreisprozeß	67
5.2.6 Zink-Selen-Kreisprozeß	68
5.2.7 Lithiumhydrid-Hybridprozeß	69
5.3 Vergleich der Wasserspaltprozesse zur hydrierenden- und Wasserdampfvergasung der Kohle	70
5.3.1 Hydrierende Kohlevergasung	70
5.3.2 Wasserdampfvergasung	71
5.4 Abschließende Bemerkungen zur verfahrenstechnischen Auslegung von Wasserspaltprozessen	72
6. BEWERTUNG DER VERSCHIEDENEN WASSERSPALTVERFAHREN	75
6.1 Vergleich von Energieumwandlungsverfahren aufgrund der Energiebindung	75
6.2 Vergleich der charakteristischen Daten der verschiedenen Wasserspaltverfahren	79
6.2.1 Vergleich der Prozesse aufgrund verfahrenstechnischer Kenngrößen	83
6.3 Gegenüberstellung der Massen und Mengen der eingesetzten Reaktionsmittler im Vergleich zu anderen Energieumwandlungsverfahren	85
6.4 Betrachtung und Auslegung ausgewählter Apparate	87
6.5 Beiträge zur Verbesserung einiger Prozeßschritte	92
6.6 Gedanken zur Verfügbarkeit und Auslastung eines Kernwasserstoffwerkes	95
7. BETRACHTUNG DER WERKSTOFFTECHNOLOGIE	97
7.1 Materialprobleme bei der Schwefelsäurespaltung	98
7.2 Vorschläge zur Lösung der Materialprobleme	99
8. KOSTEN UND WIRTSCHAFTLICHKEIT VON WASSERSTOFF ALS ENERGIETRÄGER	101
8.1 Investitionskosten für verschiedene Wasserspaltprozesse	101
8.1.1 Kapitalkaufwand für verschiedene Prozeßeinheiten	102
8.2 Produktionskosten für Wasserstoff im Vergleich zu anderen Energieumwandlungsverfahren	104

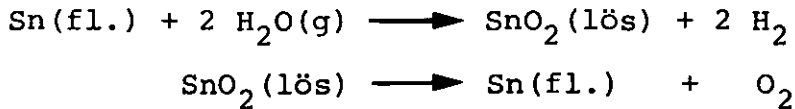
	Seite
LITERATURVERZEICHNIS	108
Anhang A: Durchführung der Dimensionsanalyse	118
Anhang B: Darstellung von Gleichgewichtskurven endothermer Reaktionen	120
Anhang C: Grundfließbilder, Mengenströme und Verweilzeiten der diskutierten Prozesse	122



## O. ZUSAMMENFASSUNG UND ERGEBNISSE

Die Bedeutung von Wasserstoff als zukünftiger Energieträger ist dargelegt. In einer zusammenfassenden Vorstellung sind die heute hauptsächlich diskutierten Wasserspaltprozesse in drei Kategorien, Elektrolyseverfahren zur direkten Wasserspaltung, zwei- und mehrstufige Hybridverfahren sowie rein thermochemische Prozesse eingeteilt.

Ein neuer, im Rahmen dieser Arbeit gefundener Prozeß, wird vorgestellt, und die dazu durchgeführten Experimente werden erläutert. Dieser, zur Familie der Metalloxide gehörende "Zinn-Prozeß" basiert auf folgenden Reaktionen:



Im Gegensatz zu anderen Hybrid-Verfahren ist der 1. Schritt exotherm. Die Wärmeeinkopplung erfolgt bei Schritt 2, einer endothermen Elektrolyse des Zinndioxids, welches in Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) gelöst ist. Die Elektrolyse des  $\text{SnO}_2$  hat gegenüber der direkten Elektrolyse von Wasser den Vorteil, daß sich eine Erhöhung der Elektrolysetemperatur in einer stärkeren Absenkung der Elektrolysespannung bemerkbar macht. Dies ist auf die fast doppelt so große Reaktionsentropie bei der  $\text{SnO}_2$ -Elektrolyse zurückzuführen. Dieser Vorteil macht sich bei Elektrolysetemperaturen ab 900 K bemerkbar. Der Wirkungsgrad (bezogen auf den oberen Heizwert des Wasserstoffs) wurde aufgrund eines aufgestellten Verfahrensbilds zu 42,9 % ermittelt. Weitere Entwicklungsschwerpunkte zu diesem Prozeß sind aufgezeigt.

Für eine Bewertung der verschiedenen Wasserspaltprozesse sind allgemeine Kriterien aufgestellt, die in den Unterpunkte, prozeßbedingte Kriterien, Kriterien für die Prozeßführung sowie übergeordnete Kriterien eingeteilt sind.

Um einen Vergleich der Kinetik der bei den thermochemischen bzw. Hybrid-Prozessen auftretenden Reaktionen zu ermöglichen,

wurden Ähnlichkeitstheoretische Überlegungen gemacht. Mit Hilfe des  $\pi$ -Theorem von E. Buckingham wurde jedoch festgestellt, daß mit der Ähnlichkeitstheorie nur Reaktionen mit gleichen stöchiometrischen Koeffizienten und gleichen Reaktionsentropien verglichen werden können. Dieses Ergebnis wurde durch Beispiele untermauert.

Um einen qualitativen Vergleich endothermer Reaktionen zu ermöglichen, kann die Gleichgewichtslinie herangezogen werden (Umsatz als Funktion der Temperatur), sowie die Temperaturerhöhung, die erforderlich ist, um eine bestimmte Affinität zu erzeugen. Für diese Temperaturerhöhung wurde eine Formel hergeleitet und die Verläufe der Gleichgewichtslinien verschiedener endothermer Reaktionen graphisch dargestellt und diskutiert.

Die Reaktion von  $\text{CH}_4$  mit Wasser zu CO und Wasserstoff (EVA-Reaktion)\* hat den günstigsten Verlauf, da sich hier eine Erhöhung der Temperatur durch eine starke Erhöhung des Umsatzes bemerkbar macht. Ein ähnlicher Verlauf der Gleichgewichtslinie liegt bei der  $\text{SO}_3$ -Spaltung vor.

Die Chlor-Wasser-Reaktion hat einen flacheren Verlauf, so daß sich hier eine Erhöhung der Temperatur nicht so stark durch eine Umsatzsteigerung bemerkbar macht. Dies gilt ebenso für die HJ-Spaltung. Für die Verfahrenstechnik ergibt sich hieraus die Notwendigkeit, daß große Massenströme zurückgeführt sowie große Wassermengen rekuperiert werden müssen. Bei der  $\text{SO}_3$ -Spaltung werden ca. 60 bis 70 % (je nach Menge des Überschusses) der eingekoppelten Wärme für die Reaktion verwendet und 30 bis 40 % für die Aufheizung der Edukte und Produkte. Bei der HJ-Spaltung werden ca. 5 bis 6 % der Wärme für die eigentliche Reaktion verwendet. In Bezug auf chemischen Umsatz und Wärmeausnutzung sind die EVA-Reaktion sowie die  $\text{SO}_3$ -Spaltung als am günstigsten anzusehen.

Die verfahrenstechnischen Auslegungen der Prozesse weisen in der Literatur einen sehr unterschiedlichen Detaillierungsgrad auf, der sich von Konstruktionszeichnungen über ausführliche

\*EVA: Abkürzung für Einzelrohr-Versuchs-Anlage KFA-Jülich, Inst. für Reaktorbauelemente: Erste mit He beheizte Steamreformer Anlage

Fließbilder bis hin zu nur angedeuteten verfahrenstechnischen Abläufen ("black box") erstreckt. Um einen Vergleich der Prozesse zu ermöglichen, wurden die Prozeßabläufe neu gegliedert und zu vergleichbaren Verfahrenseinheiten zusammengefaßt. Die Hybridprozesse Schwefelsäure-Hybridprozeß, Bromwasserstoff-Hybridprozeß, Lithiumhydrid-Hybridprozeß, Kupfersulfat-Hybridprozeß, sowie die Kreisprozesse Jodwasserstoff-Kreisprozeß, Methan-Methanol-Schwefelsäure-Kreisprozeß und Zink-Selen-Kreisprozeß sind neben den als Vergleich herangezogenen Kohlevergasungsverfahren HKV\* und WKV\* diskutiert. Dabei wurden folgende Probleme aufgezeigt:

1. Allen Prozessen der Schwefelsäurefamilie gemeinsam ist das noch nicht zufriedenstellend gelöste Materialproblem des Säureverdampfers.
2. Beim Lithium-Hybrid-Prozeß liegt das Hauptproblem in der Entwicklung eines geeigneten Materials für das Diaphragma. Ein weiteres Problem ist die Wärmeeinkopplung bei der Hybridspaltung bei geringer Temperaturdifferenz und hohem Niveau.
3. Die Feststoffreaktionen des Zink-Selen-Prozesses führen insgesamt zu einem aufwendigeren verfahrenstechnischen Ablauf. Wegen der toxischen Wirkung von Selenwasserstoff müssen Leckagen unter allen Umständen vermieden werden.
4. Der Kupfersulfat-Prozeß besteht überwiegend aus Feststoffreaktionen. Die Hauptprobleme liegen in der niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfatbildung, sowie materialseitig in der hohen Spalttemperatur von bis zu 1300 °K.

Bei den Wasserspaltprozessen treten ähnlich gelagerte Probleme auf wie bei den Kohlevergasungsverfahren, wobei letztere aus heutiger Sicht technologisch machbar sind.

Als eine weitere Vergleichsmöglichkeit der Prozesse können die auf die Produktströme normierten Massen- bzw. Mengenströme herangezogen werden. Mit Ausnahme des beim Methan-Methanol-Schwefelsäure-Prozeß auftretenden sehr großen Recycle-Strom von

\*HKV: Hydrierende Kohlevergasung  
WKV: Wasserdampfvergasung der Kohle

890 mol/sec je mol/sec Wasserstoff liegen die bezogenen Mengenströme bei den Wasserspaltprozessen (durchschnittlich bis ca. 15 mol/sec je mol/sec  $H_2$ ) in der Größenordnung wie bei den Kohlevergasungsverfahren (bis ca. 12 mol/sec je mol/sec  $CH_4$ ).

Um einen Vergleich der Prozesse auch mit anderen Energieumwandlungsverfahren zu ermöglichen, wurde der Begriff der "Energiebindung" eingeführt, die dem Kehrwert des leistungsbezogenen Arbeitsmittelflusses entspricht und angibt, wieviel MW  $H_2$ -Energie mit einem Molenstrom von 1 kmol/sec erzeugt werden können. Abgesehen von Extremwerten bei dem HJ-Prozeß und Li/LiH-Prozeß liegt die pro Molenstrom erzeugte Wasserstoffenergie in der Größenordnung von 100 bis 300 MW pro kmol/sec bei bezug auf den größten im Prozeß vorkommenden reinen Stoffstrom. Bei der Kohlevergasung liegen die Werte im Bereich von 200 bis 900 MW (HHV von  $CH_4$ ) pro kmol/sec.

Bei Betrachtung des größten im Prozeß vorkommenden Gesamtstroms (Stoffgemisch) liegen diese Werte in der Größenordnung von 20 bis 70 MW pro kmol/sec; speziell Schwefelsäure-Hybridprozeß: 64,5 MW pro kmol/sec.

Die Energiebindung der Kreismittel bei Wärme-Strom-Umwandlungen liegt in der Größenordnung von 5 bis 15 MW pro kmol/sec. Dies bedeutet eine etwa 4 bis 5 mal höhere Energiebindung bei den thermochemischen Verfahren; d.h. es ist weniger Kreismittel erforderlich.

Bei der Untersuchung der Verweilzeiten einzelner Apparate ergaben sich Werte von einigen Sekunden (z. B.  $SO_3$ -Spaltung 5 sec) bis zu einigen Minuten (z. B.  $H_2SO_4$ -Elektrolyse 1,7 min,  $H_2SO_4$ -Verdampfer 2 min; Ausnahme: Kupfersulfat-Spaltung mit 48 Stunden). Auffallend sind die relativ hohen Verweilzeiten bei Trennapparaten und Reinigungsstufen ( $SO_2/O_2$ -Trennung 15 min,  $CH_3OH$ -Reinigung ca. 70 min). Die Reaktionsvolumen, aufsummiert über alle Apparate (3000 MW - Input) liegen in der Größenordnung von 6000 bis 30 000  $m^3$  (Ausnahme: Zink-Selen-Prozeß mit 100 000  $m^3$ , Kupfersulfat-Prozeß mit 250 000  $m^3$  und Li/LiH-Prozeß mit ca. 1000  $m^3$ , speziell Schwefelsäure-Hybrid-Prozeß mit 6100  $m^3$ ). Als

Kreismittelmengen werden ca. 1000 bis 15 000 Mg benötigt (Ausnahmen: Kupfersulfat-Prozeß mit 200 000 Mg und Li/LiH-Prozeß mit 600 Mg, speziell Schwefelsäure-Hybrid-Prozeß mit 3200 Mg  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Die Energie, die mit einem kmol Kreismittel erzeugt werden kann, liegt bei den Wasserspaltprozessen etwa um den Faktor 2 bis 5 höher als bei thermomechanischen Prozessen. Die toxischen Eigenschaften der verschiedenen Kreismittel sind diskutiert.

Die verschiedenen Apparate, die bei den Prozessen zum Einsatz kommen, sind in Bezug auf Verweilzeit, Reaktionsvolumen, Druck, Temperatur und Wärmeaustausch gegenübergestellt und verglichen. Die Konstruktionsdaten einiger wärmeeinkoppelnder Apparate sind diskutiert. Die verschiedenen Auslegungen der  $\text{SO}_3$ -Spaltung bei den Verfahren der Schwefelsäurefamilie sind gegenübergestellt. Dabei variieren die Verweilzeiten von 4 bis 5 sec beim Schwefelsäure-Hybrid-Prozeß bis 48 h beim Kupfersulfat-Prozeß.

Durch die Diskussion thermochemischer Prozesse zur Wasserspaltung treten neuartige Problemstellungen aus dem Gebiet der Werkstofftechnologie auf, die im wesentlichen in den unterschiedlichen Materialanforderungen begründet sind. Hier ist aufgezeigt, daß die heute angewendeten korrosionsbeständigen Materialien vielfach den hohen Temperaturen nicht Stand halten. Gold hat bei 25 Gew. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und einer Temperatur von  $250^\circ\text{C}$  eine Korrosionsgeschwindigkeit von 0,05 mm/a. Bei Kupfer liegt dieser Wert schon bei 38,1 mm/a. Es bietet sich hier die Verwendung von keramischen Materialien an, insbesondere Siliziumverbindungen. Der Nachteil liegt jedoch in der schlechten Wärmeleitfähigkeit und in der z. Z. noch aufwendigen Herstellung. Die direkte Wärmeeinkopplung ist diskutiert und Möglichkeiten sind aufgezeigt.

Bei der Betrachtung der Wirtschaftlichkeit von Wasserstoff wurde an anderer Stelle der Gesamtkapitalbedarf eines KWW in der Größenordnung von 3400 Mio DM beim HBr-Prozeß und ca. 5000 Mio DM beim Li/LiH-Prozeß ermittelt (Wert 1979). Die Kosten einzelner Apparate sind aufgelistet. Die Produktionskosten für Wasserstoff liegen in dem Bereich von ca. 15 DM/GJ  $\text{H}_2$  beim Schwefelsäure-Prozeß und ca. 19 DM/GJ  $\text{H}_2$  beim HBr-Prozeß und Methan-Methanol-

Prozeß (Wert 1979). Im Vergleich ist Wasserstoff heute noch nicht konkurrenzfähig. Der Konkurrenzfähigkeitspunkt gegenüber Heizöl liegt in den Jahren 2025 bis 2030 bei Voraussetzung einer jährlichen Inflationsrate von 5 % und einer Preissteigerung für Heizöl von 7 %, wobei letzterer Wert als zu niedrig angesehen werden kann. Hieraus läßt sich abschätzen, daß die Konkurrenzfähigkeit von Wasserstoff als Energieträger noch vor dem Jahre 2000 eintreten wird. Demzufolge sollten erste Pilotanlagen noch vor 1990 baureif sein.

Als Resümee läßt sich sagen, daß es zur Zeit noch nicht möglich ist zu entscheiden, welcher Prozeß der "beste" ist. Alle in dieser Arbeit diskutierten Prozesse haben eine Chance für die großtechnische Verwirklichung. Sollten die Materialprobleme bei der  $H_2SO_4$ -Verdampfung mit anschließender  $SO_3$ -Spaltung gelöst werden, so könnte den Prozessen der Schwefelsäure-Familie größere Bedeutung zukommen. In der Zukunft sollte das Hauptaugenmerk auf der Lösung der Materialprobleme liegen.

Aufgrund der Vorteile von thermochemischen- zu thermomechanischen Energieumwandlungsverfahren, wird sich thermochemisch produzierter Wasserstoff aus Wasser mittels HTR-Wärme langfristig als Energieträger behaupten und fossile Energieträger (Erdgas, Erdöl) ersetzen können.

## 1. BEDEUTUNG VON WASSERSTOFF ALS ZUKÜNFTIGER ENERGIETRÄGER

Weltweit und reflektiert auf die Bundesrepublik Deutschland sind die energiewirtschaftlichen Auseinandersetzungen bestimmt durch die Frage, wie lange die Vorräte an fossilen Brennstoffen noch reichen /M/. In einer Studie des Bundesministeriums für Forschung und Technologie wird davon ausgegangen, daß in den achtziger Jahren der Ölverbrauch die Neuerschließungen übertrifft /BM/. Deshalb müßten allmählich andere Energieträger das Öl substituieren. Eine Alternative zur alleinigen Anwendung von Strom als Energieträger bietet der Wasserstoff. Wasserstoff läßt sich durch Aufspaltung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff gewinnen, wobei der Rohstoff Wasser in fast unbegrenzter Menge zur Verfügung steht.

Die großtechnische Erzeugung von Wasserstoff erfolgt heute beinahe ausschließlich auf der Basis fossiler Primärenergieträger insbesondere des Erdgases und der Kohle und in Zukunft sicherlich in steigendem Maße auch durch die Kohlevergasungsverfahren /Kn1/.

Die Nutzung der Kernenergie zur Erzeugung von gasförmigen Energieträgern hat in den letzten Jahren zunehmend an Interesse gewonnen, wobei dem Wasserstoff wegen seiner vielen Einsatzmöglichkeiten, seiner Speicherfähigkeit und seinen hervorragenden Brenneigenschaften eine besondere Bedeutung zukommt. Dies gilt ebenso bei der Betrachtung des Wasserstoffs als Roh- und Grundstoff für die chemische Industrie.

Dabei wäre es jedoch nicht sinnvoll, den Wasserstoff als einzigen Sekundärenergieträger für die Zukunft zu betrachten. In einer für die Niederlande durchgeführten Studie wurde nachgewiesen, daß dort ein Energieverteilungssystem mit 70 % Wasserstoff und 30 % elektrischem Strom als am günstigsten anzusehen ist /TNO/. Diese Verhältnisse lassen sich zwar nicht direkt auf die Bundesrepublik übertragen, jedoch wird auch hier ein optimales Verhältnis zwischen den beiden Energieträgern in der Zukunft bestehen.

Als Entscheidungshilfe, ob Wasserstoff oder elektrischer Strom als Energieträger eingesetzt werden soll, kann zugrunde gelegt werden, daß der elektrische Strom nicht nur Energieträger, sondern sogar hochwertiger Exergieträger ist. Vor diesem Hintergrund ist es nicht sehr sinnvoll, z. B. die Raumheizung mit elektrischem Strom zu betreiben, hier wäre der Einsatz von Wasserstoff ökonomischer.

Der elektrische Strom sollte da eingesetzt werden, wo er wirklich exergetisch genutzt wird, so z. B. für den Antrieb von elektrischen Motoren, oder elektrisch angetriebenen Wärmepumpen.

Die Einsatzmöglichkeiten von Wasserstoff liegen dort, wo er als Energieträger angesprochen wird und dort, wo Energiemengen mittelfristig gespeichert werden müssen, so z. B. beim Antrieb von instationären Verbrennungsmotoren /G/, /BS/.

Weiterhin bieten sich sehr große Einsatzmöglichkeiten für den Wasserstoff als Grundstoff für die chemische Industrie, da auch dort Öl und Naturgas langfristig ersetzt werden müssen. Weiterhin läßt er sich auch als Reduktionsmittel bei der Eisenerzaufbereitung vorteilhaft einsetzen. Hiermit ist schon ein Weg aufgezeichnet, daß sich mit Wasserstoff aus Kernenergie in ferner Zukunft auch die Kohle ersetzen läßt.

Der Wasserstoff aus Kernenergie ist daher eine interessante Alternative zur Substitution von Öl und Naturgas und langfristig sogar zur Substitution von Kohle /VDI/. Dies läßt sich heute schon sagen, obwohl die Entwicklung einer großindustriellen Wasserstofftechnologie erst am Anfang steht. Als erster Schritt ist die Entwicklung kostengünstiger Produktionsverfahren von Wasserstoff aus Wasser notwendig. Dabei kann man jetzt schon feststellen, daß der Einsatz von modernen Hochtemperaturreaktoren fast unumgänglich ist und dies sowohl zur drastischen Senkung der Umweltbelastung als auch aus ökonomischen Gründen /Wi/, /SDB/, /St1/, /BB/, /RE/.



## 1.1 Bedeutung von Wasserstoff für den zukünftigen Energiemarkt

Das Konzept der Wasserstoffwirtschaft auf der Basis von Hochtemperatur-Reaktoren und Wasserspaltung ist für die Verwendung von Wasserstoff bereits in vielen Details ausgearbeitet.

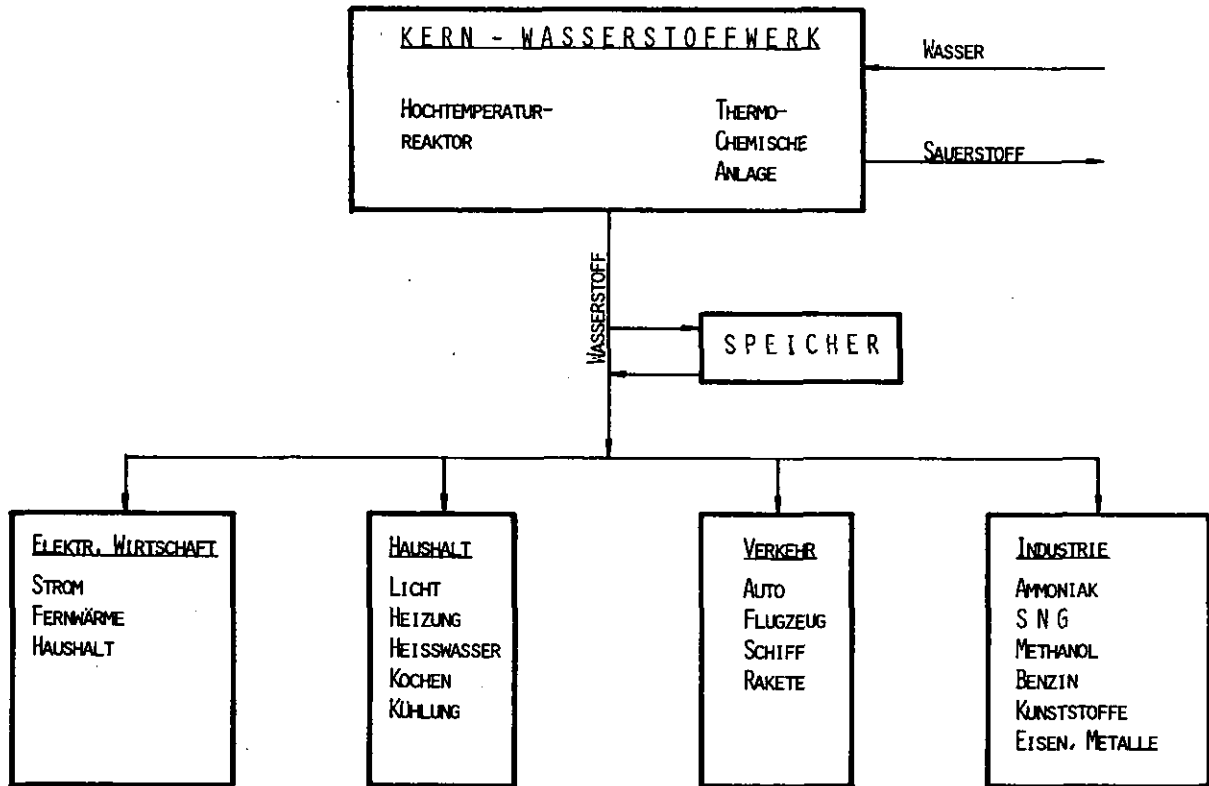


Abb. 1.1.1: Konzept der Wasserstoffwirtschaft /BF/

Der Durchbruch zu einer Wasserstoffwirtschaft ist nur von der Integration des Wasserstoffs in das Energiesystem zu erwarten. Für diese Integration sprechen folgende Punkte /G/:

Der Wasserstofftransport in erdverlegten Leitungen ist billiger, leichter zu überwachen und umweltfreundlicher als der Transport von Strom über große Entfernungen.

Die Speicherung von Wasserstoff ist für Bedarfsspitzen billiger als die Speicherung von Strom.

Das vorhandene Erdgastransport- und -verteilungssystem kann auf Wasserstoff umgestellt werden, ohne daß sich daraus schwerwiegende Probleme bezüglich des Leitungsnetzes ergeben.

Umfangreiche Untersuchungen zur Bedarfsentwicklung für Wasserstoff haben gezeigt /Wi/, daß der Wasserstoff eine echte Alternative zum Strom als Energieträger ist. Das anzustrebende Fernziel scheint eine Kombination aus Strom- und Wasserstoffwirtschaft zu sein.

Obgleich die sogenannte Hydrogen Economy vielleicht erst nach der Jahrhundertwende industriereif sein wird, werden sich für die Gaswirtschaft bereits vorher schon Möglichkeiten ergeben, eine Wasserstoffwirtschaft aufzubauen, z. B. auf dem Gebiet der Petrochemie, der Flugzeugindustrie oder der industriellen Weiterentwicklung.

Von H. Winkels wurde durch Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen nachgewiesen, daß eine Energiewirtschaft mit Wasserstoff aus Wasser und Kernkraft als Primärenergiequelle, als überwiegend auf Kapitaleinsatz basierende Technologie, bei einer Betrachtung im konstanten Geldwert im Zeitverlauf des Anlagebetriebs zu einer immer preisgünstigeren Versorgung führt /Wi/.

## 1.2 Chancen für die Markteinführung von Wasserstoff

Zur Gewährleistung einer dominierenden Markteinführung ist es notwendig, Verfahren zu entwickeln, mit denen sich Wasserstoff preisgünstig aus Wasser produzieren läßt.

Heute wird Wasserstoff vor allem durch Elektrolyse erzeugt und zwar dort, wo billiger Strom vorhanden ist. Der Wirkungsgrad großtechnischer Elektrolysezellen bei der Umwandlung von Strom

in Wasserstoff liegt zur Zeit bei etwa 65 bis 80 % (HHV)\*. Berücksichtigt man nun den Wirkungsgrad zur Stromerzeugung, der bei einem Leichtwasser-Reaktor bei etwa 32 % liegt, so ergibt sich ein Gesamtwirkungsgrad für die Wasserstoffproduktion von 21 bis 26 % (HHV).

Bei näherer Betrachtung der Thermodynamik der Elektrolyse von Wasser stellt sich heraus, daß eine ideale Elektrolysezelle endothermisch arbeitet und einen theoretischen Wirkungsgrad von 120 % (HHV/LHV) hat, ausgehend von der Stromzufuhr. Dies bedeutet, daß eine hochentwickelte Elektrolysezelle durchaus einen Wirkungsgrad von 100 % (HHV) erreichen könnte.

Daraus läßt sich aber wiederum ableiten, daß der energetische Gesamtwirkungsgrad für die Produktion von Wasserstoff mittels einer herkömmlichen Elektrolyse maximal gleich dem Wirkungsgrad für die Stromerzeugung ist. Dies bedeutet, daß der Energiepreis des Wasserstoffs höher liegt als der Energiepreis des elektrischen Stroms, da bei gleichen Kapitalkosten für die Stromerzeugung bei der Wasserstoffproduktion dann die nicht unerheblichen Kapitalkosten für die Elektrolyse noch hinzugerechnet werden müssen.

Es läßt sich sagen, daß die Marktchancen für Wasserstoff auf dem Energiemarkt und auf dem Rohstoffmarkt liegen, wobei der Energiemarkt das größere Potential bietet. Dieses Potential läßt sich aber mit heutigen Elektrolyse-Verfahren nicht erschließen.

Aus diesen Überlegungen resultiert die Forderung nach der Entwicklung wirkungsvollerer Produktionsverfahren von Wasserstoff aus Wasser, wobei jetzt schon die Forderung aufgestellt werden kann, daß der Energiepreis des Wasserstoffs billiger sein soll als der Energiepreis des elektrischen Stroms.

---

\* HHV  $\hat{=}$  Brennwert von Wasserstoff 286 KJ/mol (high heating value)  
LHV  $\hat{=}$  Heizwert von Wasserstoff 239 KJ/mol (low heating value)

### 1.3 Zusammenfassende Aufzählung einiger Wasserspaltverfahren

Heute gibt es eine große Anzahl von Verfahren zur Trennung des Wassermoleküls in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff. Nur wenige von diesen Prozessen haben nach heutigem Kenntnisstand eine reale Chance zur technischen Realisierbarkeit. Es basieren sehr viele Prozesse zur Wasserstoffproduktion aus Wasser auf einer zukünftigen Technologie, die jedoch heute noch nicht zur Verfügung steht. Dies gilt besonders für den Bereich der Materialtechnologie, so z. B. für diejenigen Prozesse, bei denen Temperaturen von mehr als 1000 °C erforderlich sind.

In dieser Arbeit sollen deshalb Prozesse untersucht werden, bei denen eine großtechnische Realisierbarkeit unter den heutigen technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten als gegeben erscheint.

#### 1.3.1 Elektrolyseverfahren zur direkten Wasserspaltung

Wie im vorherigen Kapitel bereits dargestellt, ist die Produktion von Wasserstoff mittels herkömmlichen Elektrolysen energetisch nicht effizient genug. Auf diese Weise läßt sich lediglich das Marktpotential erschließen, wo der Wasserstoff als Rohstoff angesprochen wird. Für den Energiemarkt ist ein mit einem Wirkungsgrad von etwa 32 % erzeugter Wasserstoff offensichtlich nicht konkurrenzfähig.

Der Nachteil einer konventionellen Elektrolyse ist dadurch gegeben, daß aufgrund starker Reaktionshemmungen wesentlich mehr elektrische Energie aufgebracht werden muß, als eigentlich theoretisch gebraucht wird. Dieser Überschuß an elektrischer Energie muß dann in Form von Wärme im Kühlwasser abgeführt werden.

Als Alternative zur konventionellen Wasserlektrolyse bietet sich die Hochtemperatur-Elektrolyse (Hot Elly) an /Dö/. Bei

ihr wird eine Verbesserung der Energiebilanz dadurch erzielt, daß die Elektrolyse des Heißdampfes vorgenommen wird. Die Zersetzung von Wasserdampf bei höheren Temperaturen hat prinzipiell folgende Vorteile /Dö/:

- Der elektrische Energiebedarf der elektrolytischen Zersetzungsreaktion sinkt mit steigender Temperatur zu Gunsten eines steigenden Wärmebedarfs.
- Der Gesamtenergiebedarf für die Wasserspaltung ist in der Dampfphase ebenfalls geringer, da die Verdampfungswärme nicht elektrisch aufgebracht zu werden braucht.
- Die Reaktionshemmungen sind bei höheren Temperaturen geringer und lassen daher auch höhere Leistungsdichten bei vernünftigerem Energieverbrauch zu.

Theoretisch sind mit diesem Verfahren bis zu 50 % (HHV) Gesamtwirkungsgrad möglich bezogen auf den Primärenergieeinsatz /DSS1/ /DSS2/, /Dö1/.

Eine weitere Möglichkeit zur verbesserten Wasserelektrolyse bietet die Salzschnmelzenelektrolyse /DMN/. Diese Art der Wasserelektrolyse in einer Natrium-Hydroxid-Schmelze bei einer Temperatur von 320 bis 400 °C arbeitet in einem Wirkungsgradbereich von 38 bis 39 % bezogen auf den Primärenergieeinsatz. Dieser Wirkungsgradbereich kommt dem der Stromerzeugung sehr nahe.

Neue Untersuchungen haben gezeigt, daß mit dieser Variante der Wasserelektrolyse hohe Stromdichten zu erwarten sind, und daß es kaum nennenswerte Materialprobleme gibt. Weiterhin ist mit einem Wirkungsgrad der Elektrolyse von ca. 100 % (HHV) zu rechnen /D/.

Diese beiden Arten von Elektrolysen bieten eine echte Alternative zu herkömmlichen Wasserelektrolyse, sind aber noch entwicklungsbedürftig.

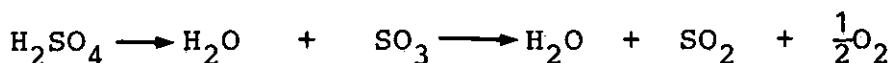
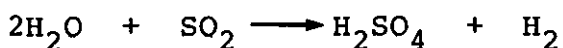
### 1.3.2 Zwei- und mehrstufige Hybridverfahren

Als Alternative zur elektrolytischen Wasserstoff-Erzeugung werden die sogenannten thermochemischen oder thermochemisch-elektrochemischen Verfahren angegeben, die den Umweg über die Erzeugung von Strom aus Wärmeenergie ganz oder teilweise vermeiden. Die gesamte, oder ein Teil der Energie, wird sofort in Form von Wärme in das Verfahren eingekoppelt. Hier bietet sich der HTR als Primärenergiequelle an.

Thermochemische-elektrochemische Verfahren bestehen im Prinzip aus einer Folge von chemischen Reaktionen, bei denen eine Reaktion auf elektrolytischem Wege durchgeführt wird. Dabei ist es Ziel, die Spannung und somit den Stromverbrauch des elektrochemischen Verfahrensschrittes möglichst klein zu halten zu Gunsten eines steigenden Wärmebedarfs der chemischen Reaktion. Dabei wird die teure Energie Strom durch die billigere Energie Wärme ersetzt.

Der Ausgangsstoff Wasser wird der Anlage zugeführt, und die Endprodukte Wasserstoff und Sauerstoff verlassen die Anlage in getrennter Form. Alle übrigen Substanzen verbleiben im Kreislauf und werden somit, abgesehen von Leckverlusten und Produktverschmutzungen, nicht verbraucht.

Ein typisches Beispiel für ein Hybridverfahren ist der von der Firma Westinghouse vorgeschlagene Schwefelsäure-Prozeß /Fa1/, /Fa2/, /F1/. Er zeichnet sich dadurch aus, daß er im Prinzip aus zwei Prozeßschritten besteht, nämlich aus der elektrolytischen Umsetzung von Wasser mit  $\text{SO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2$  und der anschließenden thermischen Spaltung von Schwefelsäure in ihre Komponenten Wasser, Schwefeldioxid und Sauerstoff.



Gegenüber der reinen Wasserelektrolyse bietet diese Kombination den Vorteil, daß der elektrolytische Schritt mit sehr viel geringerer elektrischer Energie auskommt und dafür ein relativ hoher Aufwand an thermischer Energie erforderlich ist, um die Schwefelsäure zu spalten.

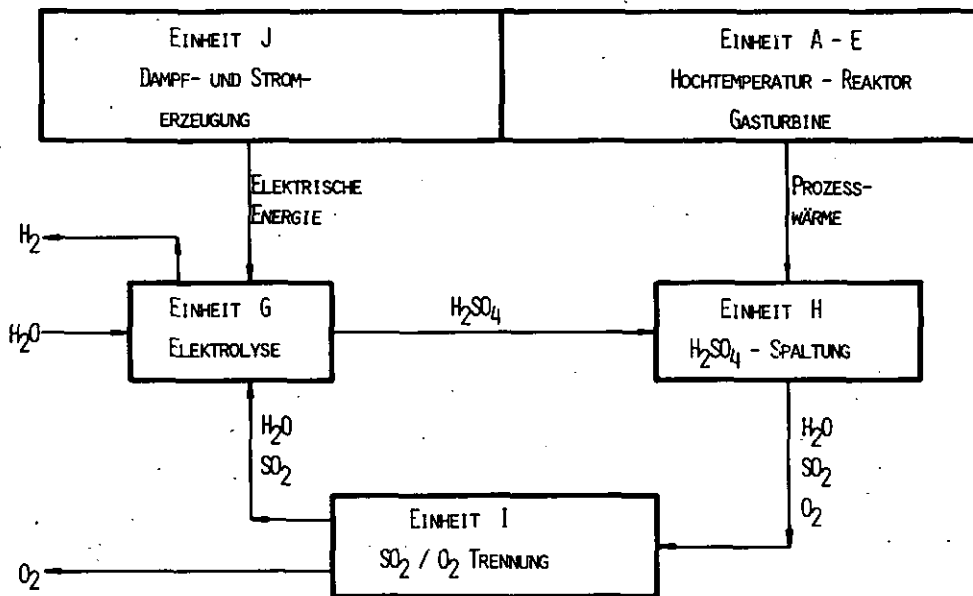


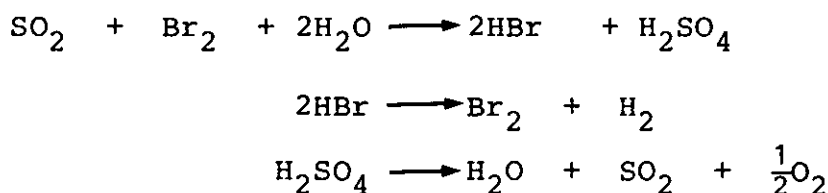
Abb. 1.3.2.1: Blockdiagramm des Schwefelsäure-Hybrid-Prozesses von Westinghouse

Das Blockdiagramm des Schwefelsäure-Prozesses (Abb.: 1.3.2.1) zeigt die wichtigsten Prozessschritte. Der Einheit G wird im wesentlichen Wasser und Schwefeldioxid zugeführt und dort mit Hilfe von elektrischer Energie zu Schwefelsäure elektrolysiert. Diese Schwefelsäure wird der Einheit H zugeleitet und dort mit Hilfe thermischer Energie zu Wasser, Schwefeldioxid und Sauerstoff gespalten. In der Einheit I wird dann SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Trennung vorgenommen. Die zum Betrieb der Elektrolysezelle, der Kompressoren und Pumpen und der Hilfsaggregate erforderliche elektrische Energie wird in einem kombinierten Dampf/Gas-Turbinenprozeß (Einheit J) erzeugt.

Umfangreiche Wirkungsgradberechnungen bei einer Anlage mit einer thermischen Leistung von 3345 MW haben einen Wirkungsgrad von ca. 47 % (HHV) ergeben /Fa2/, /F1/.

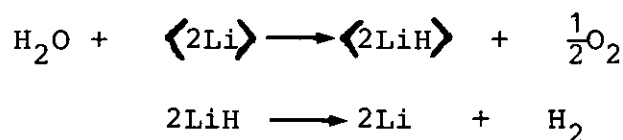
Dieser Wirkungsgrad liegt schon deutlich über dem Wirkungsgrad der Elektrizitätserzeugung. Aus diesem Grunde können dem Westinghouse Prozeß gewisse Chancen eingeräumt werden, jedoch müssen weitere Vergleichskriterien gefunden werden, damit eine umfassende Bewertung möglich ist.

Ein weiterer wasserstofferzeugender Kreisprozeß, der auf der Spaltung von Schwefelsäure basiert, ist der dreistufige HBr-Prozeß mit der Reaktionsfolge /JRC/:



Hier wird der Bromwasserstoff auf elektrolytischem Wege gespalten. Dieser Prozeß hat den Vorteil, daß die Niedertemperaturreaktion der Schwefelsäurebildung hohe Konzentrationen an Schwefelsäure liefert und auch ausreichend schnell ist. Es wurde ein Wirkungsgrad von 37 % (HHV) errechnet, der sich wahrscheinlich noch durch genauere Prozeßuntersuchungen verbessern läßt /JRC/.

Ein weiterer zweistufiger Hybridprozeß, der Li/LiH-Hybridprozeß ist in Laborexperimenten untersucht worden. Dieser Kreisprozeß basiert auf folgenden Reaktionen /B1/:



Die erste Reaktion läuft auf elektrolytischem Wege ab, wobei der Grundgedanke dieses Elektrolysekonzepts darauf basiert, den elektrochemisch erzeugten Wasserstoff an einen geeigneten Stoff zu binden, um damit die elektrolytische Arbeit zu senken. Die Elek-

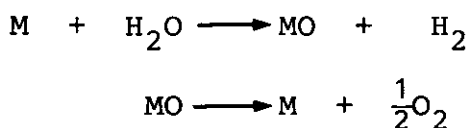


trolysezelle muß so beschaffen sein, daß sich kein Lithiumoxid bilden kann, d. h. der Sauerstoff darf nicht mit Li oder LiH in Berührung kommen, dies ist durch  $\langle \rangle$  angedeutet. Das somit produzierte LiH wird in einer endothermen Reaktion unter Einkopplung von HTR-Wärme bei etwa 800 bis 900 °C gespalten und das Lithium wieder der Elektrolysezelle zugeführt.

In der Elektrolysezelle besteht die Kathode aus einer nur für Wasserstoff durchlässigen Metallmembran, die gleichzeitig den Elektrolyten vom Bindemedium Lithium trennt. Aufgrund des hohen Konzentrationsgradienten zum wasserstoffabsorbierenden Lithium auf der anderen Kathodenseite diffundiert H<sub>2</sub> durch diese Membran hindurch und bildet das Lithiumhydrid, wodurch die Spannung drastisch abgesenkt wird.

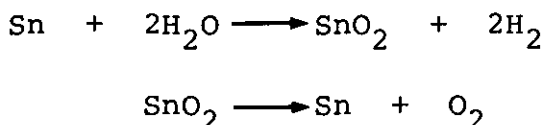
Durch Wirkungsgradberechnungen wurde ein Wirkungsgrad zur Wasserstofferzeugung von 54 % (HHV), bezogen auf den Primärenergiebedarf, ermittelt. Dieser Wirkungsgrad liegt im Verhältnis zu anderen Verfahren außerordentlich hoch. Eine Prüfung der großtechnischen Realisierbarkeit ist deshalb zu empfehlen.

Zu der Kategorie der zweistufigen Hybridprozesse können auch die meisten Metall-Metalloxid-Prozesse gezählt werden. Sie basieren im Grundgedanken auf den chemischen Gleichungen:



wobei das Symbol M für Metall steht.

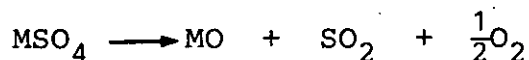
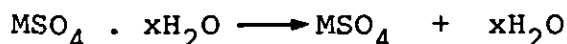
Ein Prozeß dieser Familie wurde im Rahmen dieser Arbeit im Argonne National Laboratory erstmalig untersucht. Es handelt sich hierbei um einen Zinnoxid-Prozeß, der auf folgenden Gleichungen basiert:



Das Zinnoxid wird in gelöster Form elektrolytisch zersetzt und das zurückgewonnene Zinn wieder mit Wasserdampf zu Zinnoxid umgewandelt /W/.

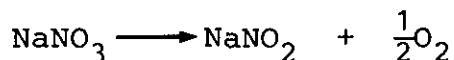
Wirkungsgradberechnungen haben gezeigt, daß ca. 50 % Wirkungsgrad mit diesem Prozeß durchaus erreichbar sind. Mittels durchgeführter Laborversuche und theoretischen Überlegungen liegt der Schluß nahe, daß dieser Prozeß zur Wasserstoffproduktion auf einer einfachen Technik aufgebaut werden kann, und daß schwerwiegende Materialprobleme nicht auftreten können.

Zu den Metalloxid-Prozessen gehören auch die Metalloxid-Metallsulfat-Kreisprozesse. Sie basieren auf folgenden prinzipiellen Reaktionsgleichungen, wobei M ein Metall darstellt /FS/.



Diese Reaktionsfolge wurde mit verschiedenen Metallen am Institut of Gas Technology, Chicago, eingehend untersucht. Die Laborversuche haben aber gezeigt, daß die Spaltung des Metallsulfats meist erst bei höheren Temperaturen abläuft (größer 1000 °C) /Fa/, /Pa/.

Ein weiterer interessanter thermochemischer-elektrochemischer Kreisprozeß basiert auf einer Nitrat-Nitrit Umwandlung. Bei einem Kreisprozeß dieser Art wird die thermochemische Zersetzung von Natriumnitrat zu Natriumnitrit und Sauerstoff zugrunde gelegt. In der anschließenden Elektrolyse von in Wasser gelöstem Natriumnitrit wird Natriumnitrat unter Freisetzung von Wasserstoff zurückgebildet /S/.



Zu diesem Prozeß wurden im Rahmen dieser Arbeit im Argonne National Laboratory Wirkungsgradbetrachtungen durchgeführt /W/.

Dabei wurde festgestellt, daß die Temperatur der thermochemischen Zersetzung des Natriumnitrats in einem Bereich von 650 K bis 800 K liegen sollte. Die untere Grenze ist dadurch gegeben, daß bei niedrigen Temperaturen keine nennenswerte Zersetzung des Natriumnitrats erfolgt. Die obere Temperaturgrenze ist dadurch gegeben, daß bei höheren Temperaturen die weitere Zersetzung des Natriumnitrits eintritt.

Der theoretisch erreichbare Wirkungsgrad liegt bei ca. 52 %, falls von einem Stromerzeugungswirkungsgrad zum Betrieb der Elektrolyse von 35 % ausgegangen wird. Diese Wirkungsgradangabe basiert jedoch auf nicht hundertprozentig abgesicherten thermodynamischen Daten und kann deshalb als nicht zuverlässig angesehen werden.

Die Entwicklungsrichtung dieses Prozesses sollte dahingehen, zuerst die thermodynamischen Daten mittels Laborversuchen zu überprüfen. Weiterhin sollte dann durch praktische Versuche die Zellspannung und die optimale Stromstärke in der Elektrolysezelle ermittelt werden.

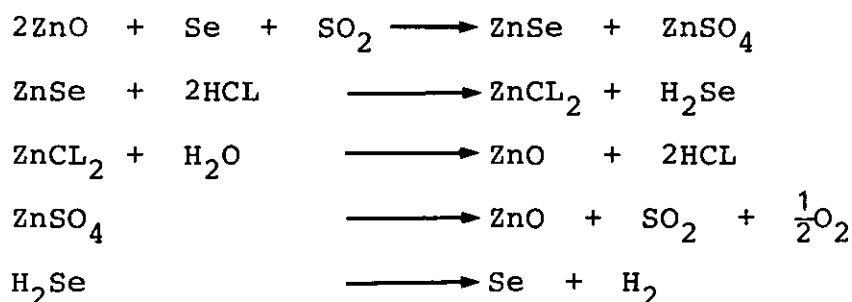
Mit diesen Ergebnissen läßt sich dann eine Neubestimmung des Wirkungsgrades durchführen. Es läßt sich jetzt schon sagen, daß dieser Prozeß eine interessante Variante darstellt und noch sehr viel Entwicklungsarbeit benötigt. Dies gilt insbesondere für die Zersetzung des Natriumnitrits bei höheren Temperaturen und für eventuell auftretende Materialprobleme. Hier ist zu klären, ob eine Rekombination zum Natriumnitrit unproblematisch ist. Somit können erst zu einem späteren Zeitpunkt genauere Aussagen getroffen werden.

### 1.3.3 Thermochemische Prozesse

Bei den bisher erwähnten Kreisprozessen war stets der Einsatz von elektrischem Strom notwendig. Dies hat den Nachteil, daß dann eine Energieform zum Einsatz kommt, die erst mit einem Wirkungsgrad von 35 bis 40 % produziert werden muß.

Dies führt zu der Überlegung, daß Kreisprozesse auf rein chemischer Basis Vorteile haben könnten. So zum Beispiel der am Lawrence Livermore Laboratory entwickelte Zink-Selen-Prozeß, der auf rein thermochemischen Reaktionen beruht /OK/, /K1/, /K2/, /OPK/.

Hierbei handelt es sich um einen fünfstufigen Prozeß, der auf folgenden Reaktionsgleichungen basiert:



An diesen Reaktionsgleichungen erkennt man schon die Komplexität dieses Verfahrens.

Die Abbildung 1.3.3.1 zeigt das schematische Flußdiagramm des thermochemischen Zink-Selen-Prozesses. In der Einheit A wird Zinkselen und Zinksulfat produziert. Dieses Gemisch wird in Einheit B getrennt und das Zinkselen wird dann in Einheit C mittels verdünnter Salzsäure zu  $\text{H}_2\text{Se}$  und  $\text{ZnCl}$  umgewandelt.  $\text{H}_2\text{Se}$  wird in Einheit E zu Selen und Wasserstoff mittels thermischer Energie gespalten. In Einheit D wird aus  $\text{ZnCl}_2$  und bei ca. 900 K  $\text{ZnO}$  und  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$  gebildet. Das von Einheit B kommende Zinksulfat wird mittels thermischer Zersetzung in Batterie F in Zinkoxid und einem Gemisch aus  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  umgewandelt /KH/. In Einheit G wird der Sauerstoff abgetrennt und das  $\text{SO}_2$  wieder der Einheit A zugegeben.

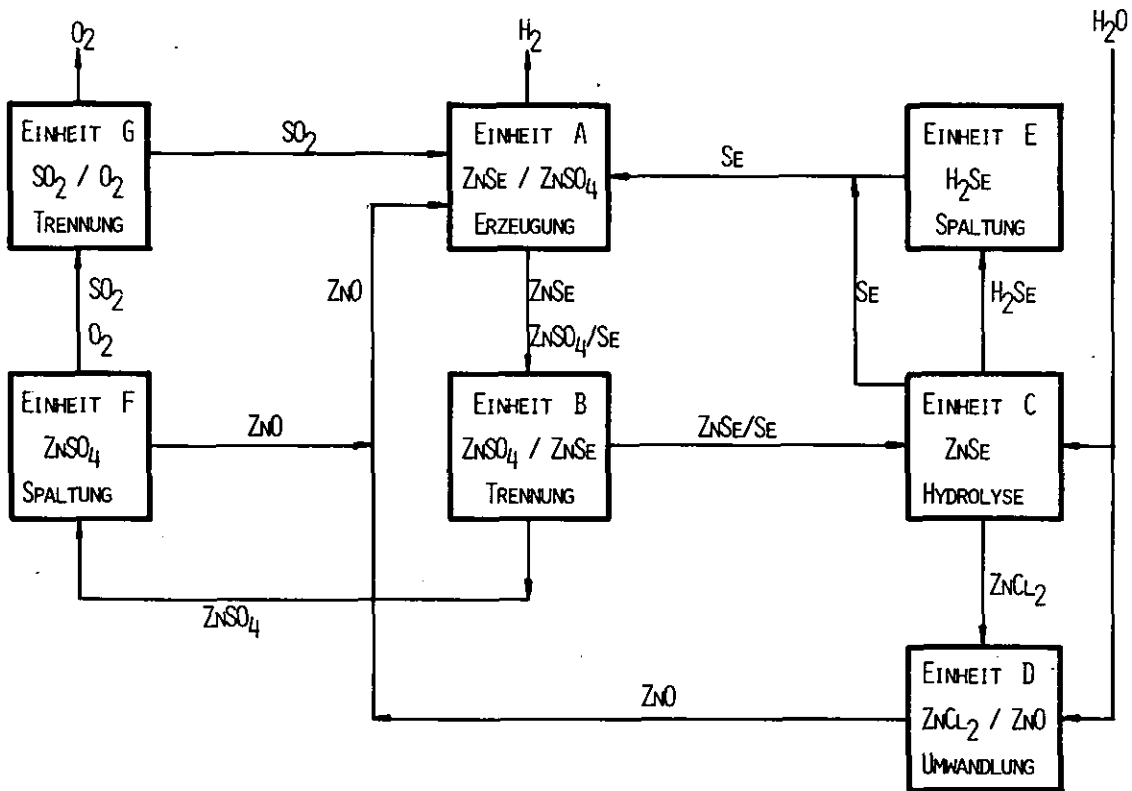


Abb. 1.3.3.1: Flußdiagramm des Zink-Selen-Prozesses

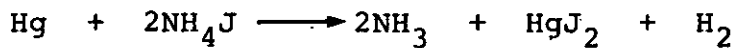
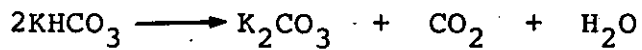
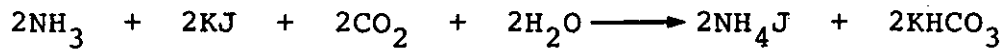
Das Endresultat besteht aus der Trennung von  $\text{H}_2\text{O}$  in seine Komponenten, wobei alle anderen Reaktionsteilnehmer im Kreislauf verbleiben.

Wirkungsgradbetrachtungen zu diesem Prozeß haben gezeigt, daß ein Wirkungsgrad von 39,6 % erreichbar ist /OK/.

Es kann schon jetzt vermutet werden, daß der relativ zu anderen Prozessen niedrigere Wirkungsgrad auf der relativ großen Anzahl der Prozeßschritte beruhen könnte.

Ein Wirkungsgrad von 34 % wird bei einem thermischen Kreisprozeß angegeben, der im Argonne National Laboratory entwickelt wurde /ASA/, /SCH/. Es handelt sich ebenfalls um einen rein

thermochemischen Kreisprozeß der folgende Reaktionsgleichungen zugrunde legt:

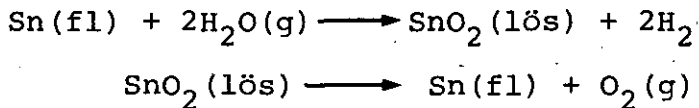


Da bei rein chemischen Prozessen keine doppelte Energieumwandlung (Wärmeenergie  $\longrightarrow$  elektrische Energie  $\longrightarrow$  chemische Energie) vorgenommen wird, sondern lediglich die Umwandlung von Wärmeenergie in chemische Energie, liegt in Anbetracht der auftretenden Verluste bei jeder Energieumwandlung der Schluß nahe, daß diese Art von Prozessen einen höheren Wirkungsgrad aufweisen könnten.

## 2. UNTERSUCHUNGEN ZUM ZINN-HYBRID-PROZESS

Der zu der Familie der Metalloxid-Prozesse gehörende Zinn-P. ist aus dem Gedanken heraus entstanden, den elektrolytischen Schritt zu vereinfachen. Durch den Fortfall des Diaphragmas, welches bei der direkten Wasserelektrolyse notwendig ist, könnte eine einfache Realisierbarkeit der Elektrolysezelle gegeben sein.

Im ersten Schritt dieses Prozesses reagiert Wasserdampf mit flüssigem Zinn und es bildet sich Zinndioxid und Wasserstoff. Dieses Zinndioxid wird dann in der Elektrolysezelle wieder in seine Bestandteile Zinn und Sauerstoff zerlegt.



Dieser Kreisprozeß beinhaltet keine aufwendigen Separationsverfahren. Die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff verlassen die Anlage im gasförmigen Zustand, während Zinn im flüssigen Zustand ist und Zinndioxid sich in gelöster Form in flüssigem Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) befindet /W/.

### 2.1 Kriterien für die Auswahl von Zinn als Reaktionsmetall

An das Reaktionsmetall müssen folgende Anforderungen gestellt werden:

- Die Reaktion des Metalls mit Wasserdampf muß hinreichend schnell sein und gute Umsätze ergeben.
- Das Metall sollte bei den verwendeten Temperaturen flüssig sein.
- Das Metalloxid sollte sich in einer Schmelze lösen, jedoch das Metall nicht.
- Diese Löslichkeit sollte hinreichend groß sein.
- Das Metall sollte sich leicht bei der Elektrolyse von der Schmelze separieren (nach Möglichkeit nur aufgrund der Schwerkraft zu Boden sinken).

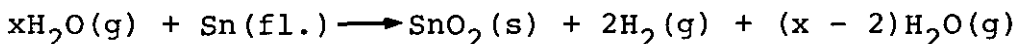
- Die Metall-Wasser-Reaktion sollte nicht zu stark exotherm sein.
- Die Reaktionsentropie der elektrolytischen Metalloxidzer-  
setzung sollte nach Möglichkeit in der Größenordnung von 100 J/molK  
oder höher liegen.
- Die  $\Delta G(T)$ -Linie der elektrolytischen Metalloxid-Zersetzung  
sollte sich mit der  $\Delta G(T)$ -Linie der direkten Hochtemperatur-  
Wasserdampfelektrolyse schon bei niedrigen Temperaturen zugun-  
sten der Metalloxid-Zersetzung schneiden.

Von Abraham wurde vorgeschlagen, obige Reaktionsfolge mit Cad-  
mium durchzuführen /Ab/. Das Lösungsmittel sollte ein Eutektikum  
aus  $\text{NaCl} \cdot \text{CdCl}_2$  sein. Dieses System hat jedoch den Nachteil, daß  
die Cadmium-Wasser-Reaktion sehr langsam ist und kaum nennens-  
werte Umsätze ergibt. Weiterhin löst sich Cadmium ebenfalls in  
der Schmelze. Dadurch kann der Wirkungsgrad der Elektrolyse stark  
herabgesetzt werden.

Aufgrund der bisherigen Untersuchungen erfüllt Zinn noch am be-  
sten die Anforderungen.

## 2.2 Die Zinn-Wasserdampf-Reaktion

Die Reaktion von flüssigem Zinn mit Wasserdampf wurde zuerst ex-  
perimentell nachgewiesen von T.F. Kassner et. al. /Ka/. Kommt  
Wasserdampf mit flüssigem Zinn in Berührung, so verbindet sich  
der Sauerstoff des Wassers mit dem Zinn zu Zinndioxid, und Was-  
serstoff wird freigesetzt. Die Reaktionsgleichung lautet:



Durch Kondensation des überschüssigen Wasserdampfes läßt sich  
das Gemisch  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  leicht trennen. Die größere Stabilität von  
 $\text{SnO}_2$  relativ zu  $\text{SnO}$  bei Temperaturen unter 1500 K macht Zinn zu  
einem effektiven Wasserspalter.



Zur Untermauerung der theoretischen Ergebnisse wurden erste Laborversuche im Argonne National Laboratory durchgeführt.

Im ersten Experiment (s. Abb. 2.2.1) sollte die Dissoziation von Wasserdampf in flüssigem Zinn nachgewiesen werden. Zu diesem Zwecke wurde in einem Schmelztiegel Zinn bis auf 900 K (627 °C) erhitzt. Geschmolzenes LiCl-KCl bedeckte das geschmolzene Zinn und schützte es so vor dem Luftsauerstoff. Durch eine Glasröhre wurde überhitzter Dampf in das geschmolzene Zinn geblasen. Die vorher klare LiCl-KCl-Schmelze wies nach einiger Zeit eine trübe Suspension auf. Danach wurde der Tiegel abgekühlt. LiCl-KCl im Wasser aufgelöst und es konnte weißes Zinndioxid-Pulver ausgefiltert werden.

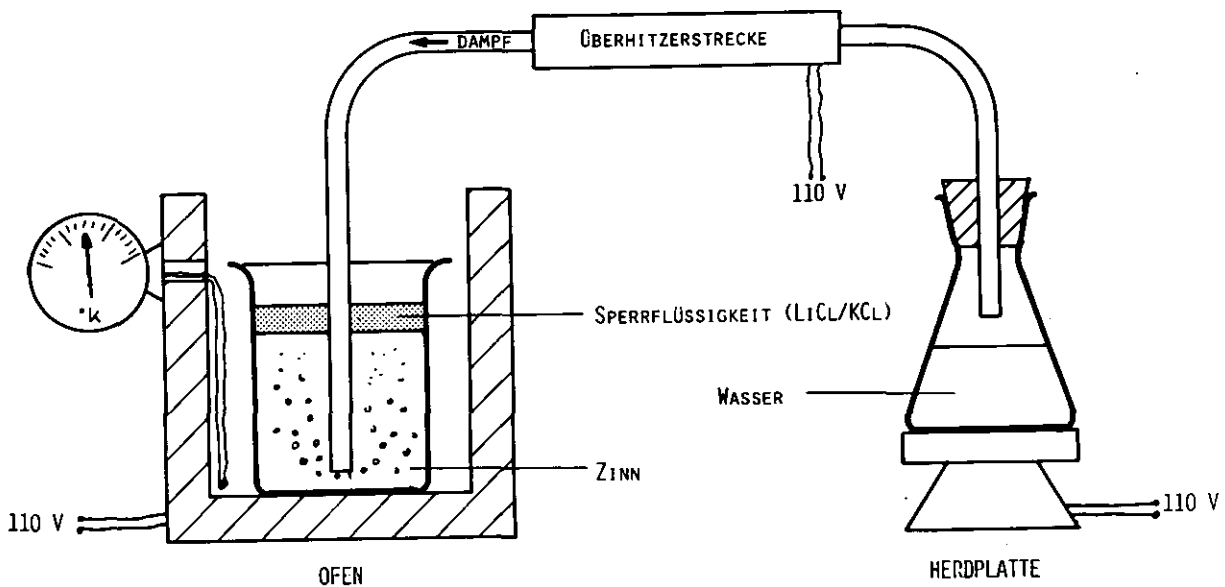


Abb. 2.2.1: Schematischer Versuchsaufbau

In einer großtechnischen Ausführung wäre es günstiger, das Zinn in Form von winzigen Tropfen mit Wasserdampf in Berührung zu bringen. Für das erste qualitative Laborexperiment war dies nicht notwendig, aber es wurde gezeigt, daß die Dissoziation von Wasserdampf in Verbindung mit Zinn keine ernsten Probleme aufwirft und sich somit ohne weiteres Wasserstoff und Zinndioxid produzieren läßt.

### 2.3 Die Elektrolyse des Zinndioxids

Der nächste Schritt bestand darin, die Durchführbarkeit der Elektrolyse zu demonstrieren. Von verschiedenen Autoren wurde schon vielfach die Elektrolyse von Metalloxiden beschrieben. Delimarskii und Nasarenko /DN/ machten Experimente zur elektrolytischen Trennung von Zinndioxid.

Bei diesen Experimenten wurde  $\text{SnO}_2$  in geschmolzenes Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) bis zu einer Konzentration von 5 mol % gelöst. Diese Schmelze wurde in einem Porzellantiegel auf eine Temperatur von  $840^\circ\text{C}$  erhitzt. Mit Hilfe von Platin-Elektrolyten wurde die Elektrolyse in diesem Tiegel durchgeführt. Das Ergebnis waren feine Tropfen Zinnmetall, welche sich am Boden des Tiegels befanden. Das Spannungspotential wurde zu 1,18 V gemessen.

Durchgeführte Experimente haben gezeigt, daß sich die  $\text{SnO}_2$ -Konzentration in geschmolzenem Borax leicht auf 20 mol % erhöhen läßt.

Zur Überprüfung der Elektrolyse wurde Borax mit 20 mol %  $\text{SnO}_2$  auf  $900^\circ\text{C}$  erhitzt. Der Schmelzpunkt von Borax liegt bei etwa  $740^\circ\text{C}$ . Mittels zweier Elektroden, Kathode aus Platin, Anode aus Titan, wurde die Elektrolyse durchgeführt. Nach einem fünfstündigen Experiment betrug die theoretische Zinn-Masse etwa 2 g. Nach dieser Zeit wurde die Schmelze abgekühlt und Borax in Wasser aufgelöst. Am Boden des Schmelztiegels befand sich ein etwa 1,8 g schwerer Zinnmetall-Tropfen.

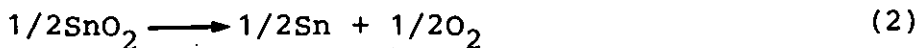
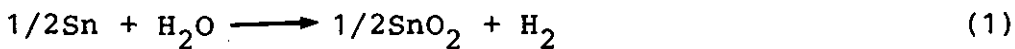
Dieses einfache, qualitative Experiment hat schon gezeigt, daß es relativ einfach ist, in Borax gelöstes  $\text{SnO}_2$  auf elektrolytischem Wege zu trennen.

In einem weiteren Experiment wurde die Reaktion zwischen Wasserdampf und Zinn nochmals durchgeführt, jedoch dieses Mal wurde das Zinn nicht mit LiCl-KCl abgedeckt, sondern sofort mit flüssigem Borax. Es konnte nachgewiesen werden, daß das Zinndioxid sich bis zu einer Konzentration von 20 mol % in Borax löst.

Dieses Borax mit einer hohen Konzentration an  $\text{SnO}_2$  kann in einer praktischen Ausführung dann der Elektrolysezelle zugeführt werden. Dort wird durch die Elektrolyse  $\text{SnO}_2$  abgereichert. Dieses, an  $\text{SnO}_2$  abgereicherte Borax kann dann wieder dem thermochemischen Schritt zugeführt werden und nimmt dort wieder  $\text{SnO}_2$  auf. Somit fungiert Borax als Transportmedium für Zinndioxid und als Elektrolyt zugleich. Das Zinn fällt in flüssiger Form in der Elektrolysezelle an und kann leicht zum thermochemischen Schritt geführt werden.

#### 2.4 Thermodynamische Betrachtung des Zinn-Prozesses

Um den Vergleich zu anderen Wasserspaltprozessen zu gewährleisten, wird hier von den auf Wasser normierten Reaktionsgleichungen ausgegangen.



Die thermochemische Reaktion (1) liefert einen Wärmegewinn von ca. 37,9 kJ/molFu (Fu = Formelumsatz). Die Werte der Reaktionsenthalpie, der freien -enthalpie und der -entropie für die Reaktion (2) betragen bei 1100 K /BK/:

$$\Delta H_R = 287,2 \text{ kJ/molFu}$$

$$\Delta G_R = 177,3 \text{ kJ/molFu}$$

$$\Delta S_R = 99,9 \text{ J/KmolFu}$$

Die Werte bei einer Hochtemperatur-Wasserdampf-Elektrolyse betragen bei 1100 K:

$$\Delta H = 249,3 \text{ kJ/molH}_2\text{O}$$

$$\Delta G = 187,9 \text{ kJ/molH}_2\text{O}$$

$$\Delta S = 55,8 \text{ J/KmolH}_2\text{O}$$

Hier liegt ein Vorteil gegenüber der Hochtemperatur-Elektrolyse, da die elektrisch aufzubringende freie Reaktionsenthalpie kleiner ist. Dies bedeutet einen geringeren Strombedarf.

Die Spannung einer Elektrolyse berechnet sich nach:

$$E = - \frac{\Delta G_R}{nF}$$

wobei  $nF$  die in die Reaktion übertragene Ladung in Coulomb ist.  $F$  ist die Faraday Konstante, mit:

$$F = 9,6487 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$$

Hiernach berechnet sich die Spannung bei der  $\text{SnO}_2$ -Elektrolyse zu 0,918 V. Demgegenüber müßte bei der Wasserdampfelektrolyse eine Spannung von 0,974 V aufgebracht werden. Dieser Vorteil erscheint nicht sehr groß, jedoch ist in dieser Rechnung nicht die freiwerdende Lösungswärme von  $\text{SnO}_2$  in Borax enthalten. Weiterhin ist zu erwarten, daß die infolge von Reaktionshemmungen notwendige Überspannung bei der Wasserdampfelektrolyse größer ist.

Bei Temperaturen von 1300 K sind die Werte wie folgt:

$\text{SnO}_2$ -Elektrolyse	Wasserdampfelektrolyse
$\Delta H_R = 285,1 \text{ kJ/molFu}$	$\Delta H = 250,5 \text{ kJ/molFu}$
$\Delta G_R = 157,4 \text{ kJ/molFu}$	$\Delta G = 176,8 \text{ kJ/molFu}$
$\Delta S_R = 98,2 \text{ J/KmolFu}$	$\Delta S = 56,7 \text{ J/KmolFu}$
$E = 0,815 \text{ V}$	$E = 0,916 \text{ V}$

Der größere Wärmebedarf bei der  $\text{SnO}_2$  Elektrolyse entspricht der Wärmeproduktion der thermochemischen Reaktion. Diese freiwerdende Wärme kann für die teilweise Aufheizung des Dampfes verwendet werden.

Die Abb. 2.4.1 zeigt eine Gegenüberstellung der thermodynamischen Größen von Sn-Elektrolyse und Hochtemperatur-Dampf-Elektro-

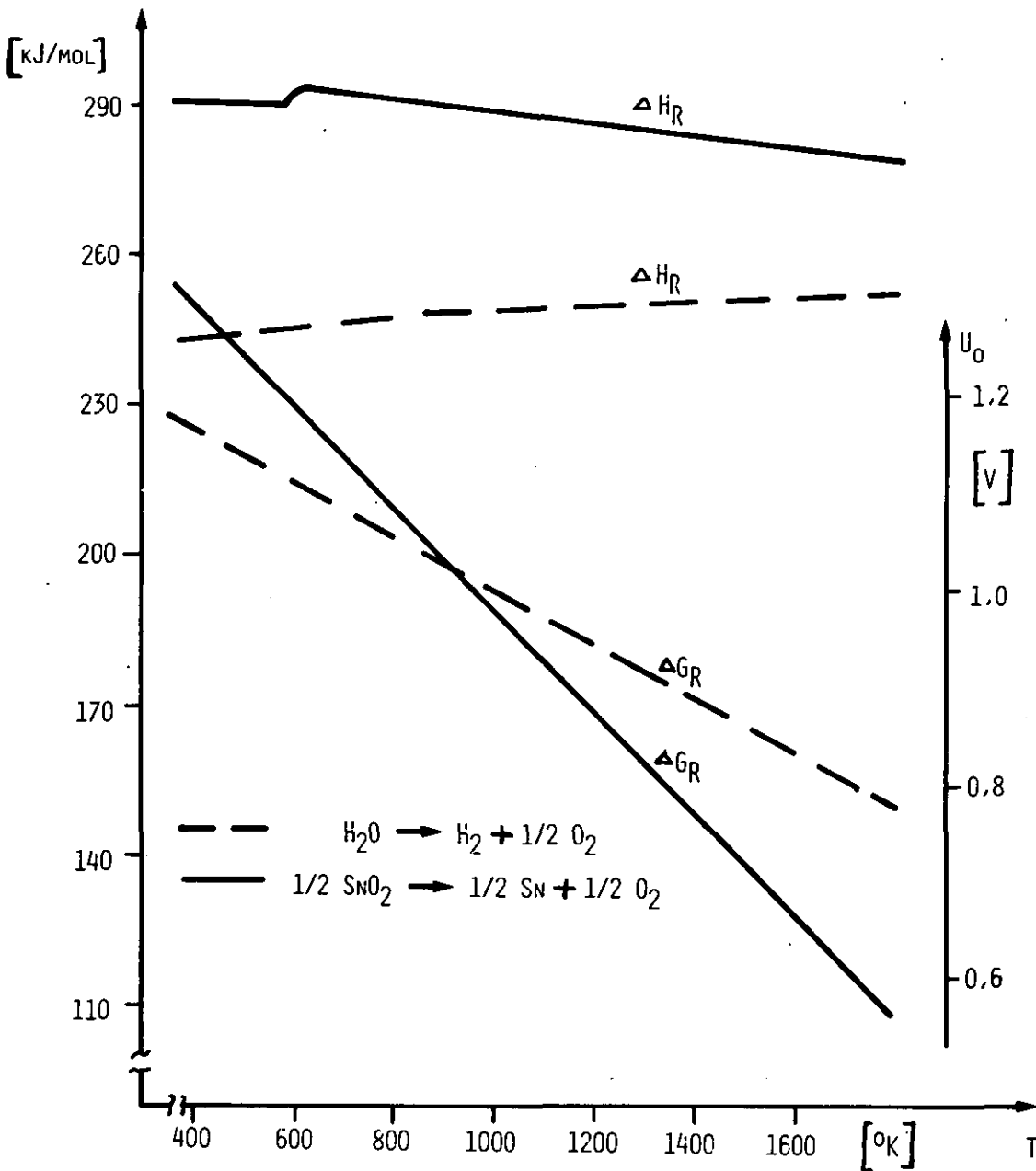


Abb. 2.4.1: Gegenüberstellung der thermodynamischen Größen der Sn-Elektrolysen und der Hochtemperatur-Dampf-Elektrolyse

lyse. Da die Werte der freien Enthalpie sich errechnen zu:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R$$

liegt der Vorteil des Sn-Verfahrens in der größeren Reaktions-

entropie der Elektrolysereaktion begründet. Dieser Vorteil macht sich bei Temperaturen von über 900 K bemerkbar.

Für die Wirkungsgradberechnung wurde ein Wirkungsgrad von 35 % zur Elektrizitätserzeugung zugrunde gelegt. Der notwendige Wärmebedarf zur Spaltung von 1 mol Wasser bei einer Prozeßdampf-temperatur von 1100 K ist:

Elektrolyse 177,3 / 35 %	506,6 KJ
Wärmebedarf der Elektrolyse	109,9 KJ
Wärmerückgewinn der thermischen Reaktion	-37,9 KJ
Aufheizung und Verdampfung des Wassers	73,6 KJ
Wärmerückgewinn durch Kühlung der Produkte Wasserstoff und Sauerstoff	-36,8 KJ
Gesamtwärmebedarf	615,4 KJ

Bei einer Elektrolysetemperatur von 1300 K beträgt der Gesamtwärmebedarf 578,5 KJ/mol  $H_2O$ . Eine weitere Verringerung des Wärmebedarfs und damit eine Verbesserung des Wirkungsgrades ist durch Erhöhung des Elektrizitätserzeugungswirkungsgrades auf 40 % (mit modernen HTR's zu erreichen) zu erzielen.

	$\eta_{EL} = 35 \%$	$\eta_{EL} = 40 \%$
1100 °K	38,7 (LHV)	43,1 (LHV)
	46,5 (HHV)	51,8 (HHV)
1300 °K	41,1 (LHV)	45,6 (LHV)
	49,4 (HHV)	54,8 (HHV)

Tab. 2.4.1: Prozeßwirkungsgrad in % in Abhängigkeit von der Prozeßtemperatur und dem Stromerzeugungswirkungsgrad.

In diesen Daten ist der Wärmebedarf der Elektrolysezelle und der für die Erhitzung und Verdampfung des Wassers enthalten, nicht jedoch der Energieaufwand für Pumpen und Hilfsaggregate. Demzu-



einer Stromstärke von 866 MA. Aufgrund der Überspannung reduziert sich die zuzuführende Reaktionswärme von 465 MW auf 396 MW. Der Elektrolyse wird mit Strom Nr. 5 (s. Tab. 5.2.1) Borax mit 20 at %  $\text{SnO}_2$  zugeführt. Aufgrund der Unlöslichkeit von Zinn in Borax, sammelt sich Zinn am Boden der Elektrolyse, welcher als Sammler ausgebildet werden kann.

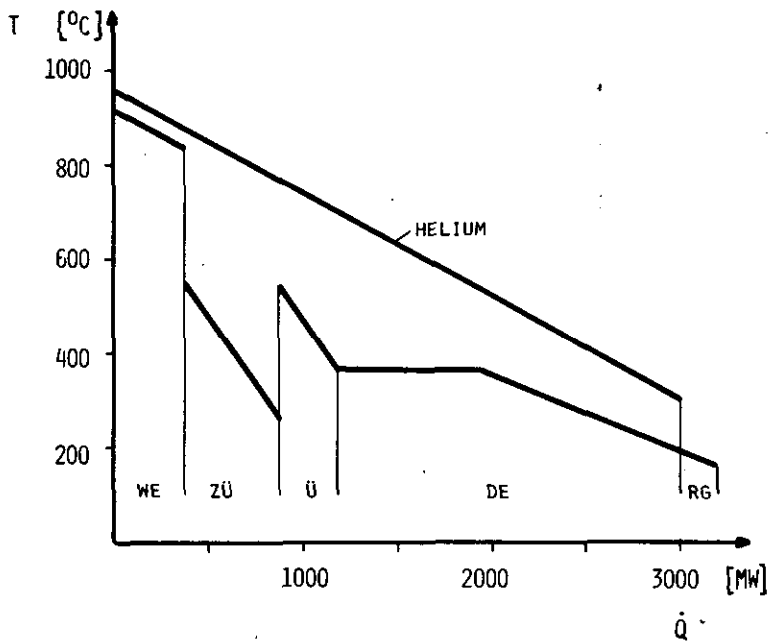
STROM NR.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
T °K	300	350	603	1100	1100	1100	1100	1100	1100	350	350	300
N KMOL/S	4.50	2.50	7.00	20	15.0	2.25	7.00	12.75	2.25	2.25	4.50	4.50
ZUSAMMENSETZUNG (AT%)												
$\text{H}_2\text{O}$	100	100	100				35.7				1	0.09
$\text{H}_2$							64.3				99	99.91
$\text{O}_2$									100	100		
SN				100		100						
$\text{SnO}_2$					20			5.9				
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$					80			94.1				

Tab. 2.5.1: Mengenströme beim Zinn-Prozeß

Das Zinnmetall wird dem Sprühturm mit einer Temperatur von 1100 K zugeleitet und im Gegenstrom mit Wasserdampf reduziert. Der Wasserdampf hat eine Temperatur von 603 K, so daß die aktuelle Reaktionstemperatur niedrig liegt und somit die Kinetik der Reaktion verbessert wird. Die Oxidhaut des Zinntropfens wird im Borax gelöst, das nicht reagiert habende Zinn sammelt sich am Boden des Turms und wird recyclet. Der Recycle-Strom basiert auf einem Umsatzgrad von 13 %. Die Temperatur des eintretenden Dampfes ist so eingestellt, daß die Reaktionswärme der leicht exothermen Reaktion nicht zu einer Überschreitung der Maximaltemperatur führt. Das mit  $\text{SnO}_2$  angereicherte Borax wird dann zur Elektrolyse gepumpt. Wasserstoff und Überschußwasser verlassen den Sprühturm. Durch Kondensation des Wassers (Wärmetauscher W3) kann dieses leicht von  $\text{H}_2$  getrennt und dem Speisewasser zugeführt werden.

Die in diesem Prozeß auftretenden Trennungen laufen alle "von selbst" ab, und es brauchen keine zusätzlichen Trenneinheiten zwischengeschaltet zu werden. In Abb. 2.5.2 ist das Wärme-Temperatur-Diagramm dargestellt.





- WE : WÄRMEBEDARF DER ELEKTROLYSE  
 ZÜ : ZWISCHENÜBERHITZUNG  
 Ü : ÜBERHITZUNG  
 DE : DAMPFERZEUGER  
 RG : WÄRMERÜCKGEWINNUNG AUS DEN PRODUKTGASEN

Abb. 2.5.2: Wärme-Temperatur-Diagramm

Die Tab. 2.5.2 zeigt die Wärmebilanz der einzelnen Apparate und in Tab. 2.5.3 sind die stromverbrauchenden Apparate aufgelistet. Der Wirkungsgrad des gesamten Prozesses, bezogen auf HHV von Wasserstoff, wurde zu 42,9 % ermittelt.

APPARAT	WÄRME-BELASTUNG MW <sub>th</sub>	WÄRME-BEDARF MW <sub>th</sub>
ELEKTROLYSEZELLE	465	396
SPRÜHTURM	170	-
WÄRMETAUSCHER: W 1 (IHX)	336	336
W 2 (RÜCKGEWINNUNG, O <sub>2</sub> )	55	-55
W 3 (RÜCKGEWINNUNG, H <sub>2</sub> )	268	-268
W 4 (KONDENSATOR)	1,9	KÜHLWASSER
DAMPFERZEUGER: STROMERZEUGUNG ( $\eta = 38,3\%$ )	2688	2688
PROZESSDAMPF	359	359

Tab. 2.5.2: Wärmebilanz einzelner Apparate

APPARATE	STROMBEDARF $MW_{el}$
ELEKTROLYSEZELLE	866
PRIMÄRGEBLÄSE (V1)	60
SEKUNDÄRGEBLÄSE (V2)	60
HILFSAGGREGATE	44
SUMME	1030

Tab. 2.5.3: Stromverbrauch einzelner Apparate

## 2.6 Abschließende Bemerkungen und Ausblick auf weitere Entwicklungsschwerpunkte

Die ersten theoretischen und praktischen Untersuchungen haben gezeigt, daß dieser Zinn-Prozeß auf einer einfachen Technik beruht. Die ersten Wirkungsgradberechnungen haben ergeben, daß der Wirkungsgrad zu anderen Wasserspaltverfahren durchaus konkurrenzfähig ist.

Als weitere Entwicklungsgebiete wären zu nennen:

- Ermittlung des optimalen Wasserdampf-Überschusses bei der  $SnO_2$ -Produktion und Ermittlung der optimalen Temperatur für diesen Prozeßschritt.
- Die Lebensdauer von Titanelektroden sollte getestet werden bzw. andere Elektrodenmaterialien ebenfalls untersucht werden.
- Ermittlung der optimalen Elektrodenkonfiguration (konstruktive Auslegung der Zelle), sowie die optimale Stromdichte.
- Überprüfung der thermodynamischen Werte durch quantitative Laborversuche und Ermittlung der niedrigsten Elektrolysespannung.

Nach Klärung obiger Punkte läßt sich eine Neubestimmung des Wirkungsgrades durchführen. Ein detaillierteres Flußdiagramm kann

aufgestellt werden und erste Vorschläge für eine technische Ausführung können gemacht werden.

Abschließend läßt sich sagen, daß mit dem Zinn-Prozeß eine interessante Alternative zur Hochtemperatur-Dampf-Elektrolyse vorgestellt wurde. Nach ersten Untersuchungen hat sich schon gezeigt, daß es wohl kaum schwerwiegende Materialprobleme geben wird.

### 3. EINTEILUNG DER PROZESSE IN PROZESSFAMILIEN

Die Prozesse zur Wasserspaltung lassen sich in drei Hauptgruppen untergliedern:

1. Direkte Elektrolyseverfahren
2. Thermochemische-Elektrochemische-Verfahren
3. Reine thermochemische Verfahren

Bei den direkten Elektrolyseverfahren ist der Umweg über den Energieträger Strom fast ausschließlich gegeben. Eine eventuelle Ausnahme bildet die Elektrolyse des Wassers bzw. des Dampfes bei höheren Temperaturen, wo ein kleiner Teil der benötigten Energie direkt als Wärme eingekoppelt wird. Somit kommt bei der direkten Elektrolyse im wesentlichen eine Energieform zum Einsatz, die erst mit einem Wirkungsgrad von ca. 35 bis 40 % erzeugt werden muß. Demzufolge liegt der Schluß nahe, den Einsatz dieser hochwertigen Energie (sprich Exergie) zu verringern und dafür Energie in Form von Wärme einzukoppeln.

Diese Überlegungsweise führte zu der Entwicklung von thermochemischen-elektrochemischen Hybrid-Verfahren. Das Prinzip dieser Verfahren beruht auf einem zwei- oder mehrstufigen Kreisprozeß, wobei durch direkte Wärmeeinkopplung in einem thermochemischen Schritt der Stromeinsatz der Elektrolysereaktion gesenkt wird.

Der vollkommene Ersatz des elektrischen Stroms wird bei den reinen thermochemischen Prozessen erreicht, wenn man von dem Stromverbrauch von Pumpen, Gebläsen und anderen Hilfseinrichtungen absieht. Der Einsatz einer Elektrolysezelle wird gänzlich vermieden. Falls man den benötigten Strom für elektrisch angetriebene Hilfseinrichtungen aus dem Verbundnetz nimmt, so kann auf eine Stromerzeugungsanlage verzichtet werden. Dies führt jedoch zu einer nicht-energieautarken Anlage.

Die reinen thermochemischen Verfahren bestehen aus einer Reihe chemischer Reaktionen, wobei alle Reaktionsmittler im Kreise geführt werden. Die Energieeinkopplung geschieht nur durch die

Wärmeaufnahme chemischer Reaktionen, die Abwärmeauskopplung geschieht dann durch Niedertemperaturreaktionen.

### 3.1 Vergleich der Prozeßfamilien im Hinblick auf die Abwärmeproduktion

Bei den heute diskutierten thermochemischen Kreisprozessen handelt es sich im wesentlichen um Hybrid-Kreisprozesse. Hier liegt die Vermutung nahe, daß dies auf übergeordnete Gründe zurückgeht, die nicht in den unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Hybrid-Kreisprozesse liegen /Ba1/.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Hybrid- und den reinen thermochemischen Verfahren ist die Produktion der Abwärme. Die bei der Umwandlung von Wärmeenergie in Wasserstoff-Energie notwendigerweise zu produzierende Abwärme ist produktspezifisch für die beiden Prozeßfamilien im reversiblen Grenzfall gleich groß. Sie wird allerdings in unterschiedlichen Prozessen produziert und zwar bei den reinen thermochemischen Kreisprozessen in Form von einer oder mehreren exothermen Niedertemperatur-Reaktionen. Es läßt sich also sagen, daß die Abwärme chemisch produziert wird. Bei den Hybrid-Kreisprozessen wird die Abwärme teilweise chemisch und teilweise durch Temperatursenkung bzw. Kondensation produziert, wobei der chemische Anteil bedeutend kleiner sein kann als bei reinen thermochemischen Verfahren.

Damit und wegen eines möglichen Zusammenhangs zwischen den Reaktionswerten und der Kinetik besteht die Möglichkeit, daß die Niedertemperatur-Reaktion der Hybrid-Prozesse einfacher zu realisieren ist. Dieses Phänomen wurde in /Ba1/ tiefergehend diskutiert und braucht demzufolge an dieser Stelle nur kurz erwähnt zu werden. Dies könnte auch ein Grund für den relativ schlechten Wirkungsgrad der heute diskutierten thermochemischen Kreisverfahren sein.

### 3.2 Kriterien zur Auslegung von Prozessen

Bei einer globalen Betrachtung eines Wasserstoff-Werkes kommt man zu dem Schluß, daß es sich im wesentlichen um eine chemische Anlage handelt. Deshalb soll auch ein Augenmerk auf das Vorhandensein von Stoffen mit "gefährlichen Eigenschaften" gerichtet werden. Solche Stoffe brauchen zwar kein stoffeigenes Gefährdungspotential zu beinhalten, sondern die Bedingungen (Druck, Temperatur) unter denen der Stoff gehandhabt wird, könnten zu einem Gefährdungspotential führen. Bei zum "Durchgehen" neigende Reaktionen muß außerdem mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß durch Nebenreaktionen andere Stoffe entstehen, die zu einer Gefahr für die Umwelt werden könnten.

Im Vorfeld dieser Betrachtungen können solche Stoffe schon ausgesondert werden, die ein stoffeigenes Gefährdungspotential bilden. So wäre z. B. zu überlegen, ob der Einsatz von Quecksilber wegen seiner toxischen Eigenschaften stark eingeschränkt oder gänzlich vermieden werden muß. Diese Einschränkungen sollten allgemein auf gesundheitsschädigende Stoffe angewendet werden. Als Entscheidungskriterium können die Ergebnisse der Deutschen Bundesforschungsgemeinschaft über gesundheitsschädliche Stoffe zugrunde gelegt werden; sowie die Einhaltung des Bundes-Immissionschutzgesetzes muß jederzeit gewährleistet sein /H/, /TAL/. Es wäre auf jeden Fall empfehlenswert, diese hier angedeutete Problematik an anderer Stelle eingehender zu untersuchen.

#### 3.2.1 Prozeßbedingte Kriterien

Es lassen sich nun Kriterien aufstellen, mit denen verschiedene Wasserspaltungsverfahren verglichen werden können und die aussagen, ob neue Prozeßvorschläge für eine Weiterentwicklung geeignet sind, oder aus übergeordneten Kriterien für eine großtechnische Einführung nicht zu empfehlen sind. Zu solchen übergeordneten prozeßbedingten Kriterien gehören:

- Die Art der Reaktionsmittler, wobei besonders auf die leichte Handhabung der Stoffe zu achten ist, wie auch auf die Umwelt-

gefährdung bei ihrer Freisetzung. Dabei sollte vorab schon der Einsatz hochtoxischer (z. B. Quecksilber, Selenwasserstoff) oder explosionsgefährlicher Stoffe vermieden werden. Dies gilt auch für die cancerogenen Stoffe. Aus wirtschaftlichen Gründen ist die Verwendung seltener Stoffe nicht zu empfehlen (z. B. Selen).

- Der Einsatz von komplizierten chemischen Bindungen sollte möglichst vermieden werden, da es zu ungewollten Zersetzungen dieser kommen könnte. Der biologische Abbau chemischer Verbindungen muß bei der Freisetzung in die Umwelt gewährleistet sein.
- Im gesamten Prozeß sollten zu hohe Temperaturen (größer 1000 °C) und Drücke (größer 40 bar, wegen HTR-Auslegung) nach Möglichkeit vermieden werden.
- Der Kreisprozeß sollte nicht aus zu vielen Prozeßschritten (nicht mehr als 4, besser sind 2 oder 3) bestehen und nach Möglichkeit auf bekannten Verfahrensschritte beruhen.

### 3.2.2 Kriterien für die Prozeßführung

Ebenso lassen sich Kriterien für die Prozeßführung eines Verfahrens nennen. Sie können herangezogen werden bei der Prüfung der großtechnischen Realisierbarkeit und bei der Erstellung des Flußdiagramms. Zu solchen Kriterien zur Prozeßführung können gezählt werden:

- Während der gesamten Prozeßführung dürfen keine explosiven Gemische oder plötzliche Druckanstiege durch unkontrollierbare Verdampfung auftreten.
- Es sollten keine zu großen und zu schnellen Temperatur- und Druckänderungen vorgenommen werden. Die Massenströme und Flußgeschwindigkeiten in einzelnen Verfahrenssträngen sollten nicht zu hoch sein.

- Die Prozeßführung ist nach Möglichkeit so auszulegen, daß eine Flexibilität der gesamten Anlage gewährleistet ist. Es sollte die Möglichkeit gegeben sein, einzelne Verfahrensstränge im Störfall umlenken zu können. Dies könnte durch redundante Auslegung einzelner Anlageteile gewährleistet sein.
- Die Leckagen sollten im Betriebszustand als auch im Störfall möglichst gering sein. Dies bedeutet die Vermeidung großer Bruchquerschnitte an Komponenten sowie die Begrenzung von örtlichen übergroßen Wärme- und Energiemengen im Störfall. Dafür bedarf es der vorherigen Klärung des Verhaltens der übrigen Anlage bei Ausfall eines Anlageteils. Dabei muß den übrigen Anlageteilen genügend Zeit zum Abfahren zugebilligt werden. Die Anlage sollte inspektions- und reparaturfreundlich ausgelegt werden. Die Anwendung der Modultechnik wäre deshalb zu überlegen.
- Es sollte sich um eine kompakte Anlage handeln, mit möglichst wenig beweglichen Teilen und geringen Pump- und Gebläseleistungen. Schnelles An- und Abfahren der Anlage sollte gewährleistet sein, jedoch braucht durch die Speicherbarkeit des Wasserstoffs kein Lastfolgeverhalten angestrebt zu werden.
- Der Wirkungsgrad einer solchen Anlage sollte in annehmbarer Größenordnung liegen und als langfristiges Ziel sollte er deutlich über dem Wirkungsgrad thermomechanischer Prozesse liegen.

### 3.2.3 Übergeordnete Kriterien

Die im folgenden genannten Kriterien beziehen sich auf übergeordnete Punkte, die nicht im direkten Zusammenhang zu den verschiedenen Prozessen stehen. Sie können allgemein auf eine Wasserstoffanlage angewendet werden. Hierzu wären folgende Punkte zu nennen:

- Die Lebensdauer einer Wasserstoffanlage sollte die heute bei



technischen Anlagen diskutierte Standzeit von 30 Jahren erreichen. Dies bedingt eine hohe Betriebssicherheit, einfache Überwachung der Anlage sowie die sichere Beherrschung von Störfällen.

- Die Anlage sollte eine hohe Zuverlässigkeit haben und einfach zu bedienen sein. Die Errichtung und der Abbau sollten einfach zu realisieren sein.
- Der Flächenbedarf und die Bauhöhe der gesamten Anlage sollten aus Gründen der Landschaftsgestaltung nicht zu groß sein. Umweltbelastende Freisetzungen müssen vermieden werden.
- Eine einfache Inspektion von Anlageteilen auch während des Betriebs sollte möglich sein, sowie die einfache Reparierbarkeit und der einfache Austausch defekter Komponenten zu gewährleisten ist. Dies setzt eine günstige Konstruktion von Anlageteilen voraus.
- Eine Wasserstoffanlage sollte an einem günstigen Standort stehen, wo man eine eventuell vorhandene Infrastruktur benutzen kann. Eventuelle Einwirkungen von außen (Sabotage, Flugzeugabsturz) ist mit in die Überlegungen einzubeziehen jedoch nicht in dem Umfang, wie es bei Kernkraftwerken der Fall ist.
- Das Genehmigungsverfahren der Gesamtanlage sollte in zwei separate Verfahren aufgeteilt werden:
  1. Ein kerntechnisches Genehmigungsverfahren für die gesamte HTR-Anlage.
  2. Ein konventionelles Genehmigungsverfahren für die Wasserstoffanlage.

### 3.3 Bemerkungen zu den aufgestellten Kriterien

Der hier aufgestellte Kriterienkatalog kann zur ersten Orientierung bei der Auslegung von Wasserspaltprozessen und bei der Anlagenvorplanung dienen. Dabei ist zu bedenken, daß es fast unmöglich ist, alle Punkte exakt zu beachten. Es sollte jedoch eine größtmögliche Annäherung angestrebt werden. Aus diesem Grunde liegt die Hauptzielrichtung auf einer wirtschaftlichen und umweltverträglichen Anlage.

Bei der Diskussion neuer Prozeßvorschläge könnten die prozeßbedingten Kriterien erste Anhaltspunkte geben. So z.B. verstoßen die meisten Metallsulfat-Prozesse gegen die Forderung, daß möglichst hohe Temperaturen vermieden werden sollten. Die heute diskutierten, rein thermochemischen Verfahren, verstoßen meist durch ihre relativ hohe Anzahl von Prozeßschritten gegen die Forderung nach einfachen Kreisprozessen.

Bei den hier genannten Kriterien handelt es sich ausschließlich um relative Kriterien. Bei der quantitativen Interpretation ist der jeweilige Stand der Technik zu berücksichtigen. So kann sich die zu Anfangs gemachte Forderung, keine Temperaturen über 1000 °C zuzulassen, im Laufe der technologischen Materialentwicklung durchaus zu höheren Temperaturen verschieben.

Dies soll nicht bedeuten, daß die gesamte technische Diskussion von Kreisprozessen zur Wasserspaltung sich lediglich auf den heutigen Stand der Technik beziehen darf. Es können durchaus die Entwicklungstendenzen anderer technologischer Bereiche mit in die Diskussion einfließen. Es sollte jedoch vermieden werden, zukünftige Technologien als heute schon gegeben anzusehen.

Abschließend läßt sich sagen, daß es sich hier um einen relativen Kriterienkatalog handelt, wobei der jeweilige Stand der Technik bei der konkreten Interpretation mit berücksichtigt werden muß.

#### 4. THERMODYNAMISCHE BETRACHTUNGEN ZU THERMOCHEMISCHEN KREIS- PROZESSEN

Bei den thermochemischen Kreisprozessen zur Wasserspaltung, wie auch bei den thermomechanischen Prozessen zur Elektrizitätserzeugung ist es Ziel, eine Energieform in eine andere zu überführen. Wobei im ersten Fall chemische Energie aus Wärme und im zweiten Fall Arbeit aus Wärme gewonnen wird. Die Wärme ist in beiden Fällen "weniger hochwertig" als die aus ihr produzierte Energieform. Dies ist nach der Theorie des maximal möglichen Wirkungsgrades (Carnot) auf jeden Fall mit Energieverlusten verbunden, die in Form von Abwärme abgeführt werden müssen. Die Menge der notwendig zu produzierenden Abwärme ist abhängig von der "Hochwertigkeit" der Wärmeenergie. Je höher die Temperatur ist, um so "geringer" ist die notwendig zu produzierende Abwärme.

Dies bedeutet, daß sich durch Steigerung der oberen Temperatur die Effektivität der Energieumwandlung steigern läßt. Der Steigerung der Temperatur sind aber Grenzen gesetzt, die meist durch die verwendeten Materialien bestimmt werden. So z. B. liegt die Dampfeintrittstemperatur bei den meisten heute eingesetzten konventionellen Dampfturbinen bei ca. 535 °C. Durch eine Steigerung der Dampfeintrittstemperatur läßt sich auch der Wirkungsgrad des Dampfprozesses erhöhen, allerdings müßten hochwertige Werkstoffe zum Einsatz kommen. Dies stößt jedoch an die Grenzen der Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Eine Erhöhung des Wirkungsgrades braucht nicht eine Erhöhung der Wirtschaftlichkeit zu bewirken. Dies wäre jedoch zutreffend, wenn sich der Kapitaleinsatz und die Lebensdauer nicht verändern würden. Die wirtschaftliche Realisierbarkeit höherer Temperaturen wird beim Turbinenprozeß dadurch erschwert, daß sie auf bewegte Teile einwirkt. Dadurch treten statische und dynamische Belastungen im hohen Temperaturbereich auf.

Hier könnte ein großer Vorteil der thermochemischen gegenüber den thermomechanischen Kreisprozessen bestehen. Die Verwirklichung höherer Temperaturen geschieht durch chemische Umsetzun-

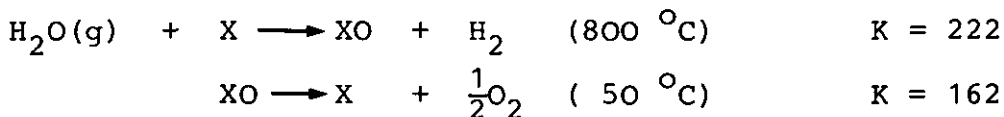
gen, die durch Wärmeeinkopplung betrieben werden. Es liegt die Vermutung nahe, daß die wirtschaftliche Ausnutzung höherer Temperaturen bei thermochemischen Prozessen einfacher zu realisieren ist als bei thermomechanischen.

Ein weiterer grundlegender Vorteil thermochemischer Kreisprozesse liegt darin, daß die "Kopplung" stärker ist als bei thermomechanischen /Ba2/. Die Kopplung ist das den Kreisprozessen zur Umwandlung von Wärme in eine andere Energieform zugrunde liegende thermodynamische Prinzip. Sie besteht zwischen der Temperatur-Entropie-Einwirkung auf das Kreisprozeßmittel und der Antwort dieses Mittels, dem Nutzen. Die zahlenmäßige Beschreibung der Kopplung wird durch den "Kopplungskoeffizienten K" vorgenommen.

Als vergleichende Beispiele sollen hier einige Kopplungskoeffizienten erwähnt werden:

Gasturbinenprozeß (id. Gas)	K = 1
Dampfturbinenprozeß (Heißdampf)	K = 2,4
Schwefelsäure-Spaltung	K = 96

Theoretisch einfachster thermochemischer Kreisprozeß:



Wie zu ersehen ist, sind thermochemische Prozesse theoretisch um den Faktor 100 und in der Praxis etwa um den Faktor 10 mal stärker gekoppelt als thermomechanische. Die Theorie der Kopplung ist ein geeignetes Mittel für den Vergleich der beiden Wärmeumwandlungsverfahren.

#### 4.1 Theoretische Wirkungsgraduntersuchungen von thermochemischen und thermomechanischen Kreisprozessen

Die thermochemischen wie auch die thermomechanischen oder andere Energieumwandlungsprozesse unterliegen den Einschränkungen des ersten und zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Aus diesem Grunde kann erwartet werden, daß mit diesen Sätzen Auswahlkriterien gefunden werden können /Kn2, Kn3, Hm, AS, Ba3/.

Der Nutzen bei der Wasserspaltung besteht in der Differenz  $\Delta \dot{H}$  des synthetischen Brennstoffes zu der Ausgangssubstanz Wasser. Der Aufwand ist durch den Gesamtwärmebedarf  $\dot{Q}_1$  gegeben, der durch die Primärenergiequelle gedeckt werden muß. Der Betrag, der notwendig zu produzierenden Abwärme, wird mit  $\dot{Q}_2$  bezeichnet. Mit der Temperatur  $T_1$  wird die Wärmemenge  $\dot{Q}_1$  dem System zugeführt und die Abwärme mit der Temperatur  $T_2$  abgeführt. Somit läßt sich der Wirkungsgrad definieren zu:

$$\eta = \frac{\Delta \dot{H}}{\dot{Q}_1}$$

##### 1. Hauptsatz

$$\dot{Q}_1 - \dot{Q}_2 = \Delta \dot{H}$$

##### 2. Hauptsatz (Entropieproduktion = 0)

$$\frac{\dot{Q}_1}{T_1} - \frac{\dot{Q}_2}{T_2} = \Delta \dot{S}$$

Aus dem 1. und 2. Hauptsatz läßt sich  $\dot{Q}_1$  bestimmen zu:

$$\dot{Q}_1 = \frac{T_1}{T_1 - T_2} (\Delta \dot{H} - T_2 \Delta \dot{S})$$

mit  $\Delta \dot{G}(T_2) = \Delta \dot{H} - T_2 \Delta \dot{S}$  ergibt sich für den Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \cdot \frac{\Delta \dot{H}}{\Delta \dot{G}(T_2)}$$

Diese Wirkungsgradangabe gilt bei isothermer Wärmezufuhr- und Wärmeabfuhr. Die aufzuwendende Wärmemenge wird aber in der Regel von einem Heliumstrom geliefert, der dem Wasserspaltprozeß mit der Temperatur  $T'$  zugeleitet und ihn mit der Temperatur  $T''$  wieder verläßt. Hier ist die Einführung der thermodynamischen Mitteltemperatur des Heliumstromes notwendig /Kn4/, /Bae/.

$$T_{m1} = \frac{T' - T''}{\ln \frac{T'}{T''}}$$

Im strengen Sinne gilt dies auch für die Wärmeabfuhr, jedoch kann im Grenzfall angenommen werden, daß der Wärmeaustausch mit der Umgebung bei konstanter Temperatur  $T_0$  erfolgt.

Somit ist der theoretisch maximal mögliche Wirkungsgrad gegeben zu:

$$\eta = \frac{T_{m1} - T_0}{T_{m1}} \cdot \frac{\Delta \dot{H}}{\Delta \dot{G}(T_0)}$$

Hier ist zu erkennen, daß der Wirkungsgrad eines Wasserspaltprozesses bezogen auf  $\Delta H$  und ausgehend von flüssigem Wasser bei Raumtemperatur (298K) um den Faktor  $\Delta \dot{H}/\Delta \dot{G}(T_0)$  größer ist als der Carnot-Wirkungsgrad.

Mit dieser Wirkungsgradangabe ist zwar kein Vergleich der Wasserspaltprozesse untereinander möglich, aber im Gegensatz zu thermomechanischen Prozessen besteht ein Vorteil von ca. 20 %. Hierbei ist als Nutzen des Kreisprozesses zur Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser die Reaktionsenthalpie dieser Reaktion für den Bezugszustand: "Umgebungsbedingungen, flüssiger Aggregatzustand des Wassers, gasförmiger Zustand der Produkte" angenommen worden. Dieser Wert entspricht dem oberen Brennwert des Wasserstoffs. In Bezug auf die freie Enthalpie  $\Delta G$  des Wasserstoffs entspricht der Wirkungsgrad dem Carnot-Wirkungsgrad.

Ein weiterer Vorteil thermochemischer gegenüber thermomechanischer Prozesse besteht in der eventuell einfacheren wirtschaftlichen Realisierbarkeit hoher Temperaturen, da bei einem chemischen Reaktor im Gegensatz zu Turbinen keine Zentrifugalkräfte auftreten. Dies bedeutet, daß bei thermochemischen Kreisprozessen die Möglichkeit der wirtschaftlichen Realisierbarkeit höherer Temperaturen besteht und somit eine Anhebung des Wirkungsgrades möglich ist.

Falls mit Hilfe von chemischen Reaktionen höhere Temperaturbereiche zugänglich gemacht werden können, könnte die Möglichkeit bestehen, daß Kreisprozesse zur Wasserspaltung gegenüber der Stromerzeugung eine wirtschaftliche Chance haben. Dies bedeutet eine ideale Einsatzmöglichkeit für den HTR, da mit ihm das hohe Temperaturniveau zur Verfügung gestellt wird und somit auch sinnvoll genutzt werden kann.

#### 4.2 Ähnlichkeitstheoretische Überlegungen im Hinblick auf den Vergleich chemischer Reaktionen

Die bei den thermochemischen bzw. Hybrid-Prozessen auftretenden chemischen Reaktionen bestimmen im wesentlichen durch ihre Reaktionskinetik den Ablauf des gesamten Prozesses. Aus diesem Grunde ist es sinnvoll, die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Schlüsselreaktionen näher zu untersuchen, da von ihr im wesentlichen die apparative Auslegung abhängig ist.

Bei der Betrachtung der Geschwindigkeit, mit der eine chemische Reaktion abläuft, ist im allgemeinen Fall zu unterscheiden zwischen der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit  $W$  und der Prozeßgeschwindigkeit  $W^*$ . Während die chemische Reaktionsgeschwindigkeit hauptsächlich abhängt von der

1. Konzentration der Reaktanden
2. Temperatur des Systems
3. Anwesenheit von Katalysatoren

wird die Prozeßgeschwindigkeit zusätzlich beeinflusst durch

Stoff- und Wärmeaustauschprozesse im Apparat. Der Transportmechanismus für Stoffe kann beruhen auf

1. Konvektion
2. Diffusion

Bei katalytischen Prozessen, bei denen der Katalysator in Form poröser Feststoffe vorliegt, treten folgende Prozeßschritte auf:

1. Der konvektive Transport der Edukte zum Katalysatorkorn hin und der Produkte vom Katalysatorkorn weg.
2. Der diffuse Transport der Reaktanden in der Grenzschicht oder in den Poren des Katalysatorkorns.
3. Die chemische Reaktion an der aktiven Oberfläche des Katalysatorkorns.

Da alle diese Prozeßschritte hintereinander geschaltet ablaufen, läßt sich sagen, daß der langsamste Schritt die Prozeßgeschwindigkeit  $W^*$  bestimmt  $/Ra/$ .

Die zeitabhängigen Vorgänge des Stoff- und Wärmetransports werden durch dimensionslose Kennzahlen beschrieben  $/Da1/$ ,  $/Da2/$ . Es wurden die Quell- und Flußgrößen des Stoff- und Wärmeaustausches zueinander im Verhältnis gesetzt, und es ergeben sich als dimensionslose Kennzahlen die sogenannten Damköhler-Zahlen:

$$Da_1 = \frac{W_j L}{VC_j} = \frac{\text{chem. umgesetzte Molzahl } j}{\text{konvektiv nachgelieferte Molzahl } j}$$

$$Da_2 = \frac{W_j L}{DC_j} = \frac{\text{chem. umgesetzte Molzahl } j}{\text{diffusiv nachgelieferte Molzahl } j}$$

$$Da_3 = \frac{Q_j W_j L}{\rho c_p v T} = \frac{\text{chem. Wärmeentwicklung}}{\text{konvektiv abgeführte Wärme}}$$

$$Da_4 = \frac{Q_j W_j L^2}{\lambda T} = \frac{\text{chem. Wärmeentwicklung}}{\text{diffusiv abgeführte Wärme}}$$



$$Da_5 = \frac{Da_3}{Da_1 \cdot Sc}$$

Sc = Schmidt-Zahl

Kombinationen der Damköhler-Zahlen stellen die Prandtl-Zahl und die Schmidt-Zahl dar /KGB/.

Zur Bestimmung dieser Damköhler-Zahlen ist die Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeit notwendig. Sie kann in einem Versuchsreaktor ermittelt werden, in dem die Konzentrationsänderung der Reaktanten in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt wird. Dabei ist es bei Gleichgewichtsreaktionen charakteristisch, daß mit wachsender Konzentration der Produkte Rückreaktionen ablaufen. Es wird deshalb im allgemeinen ein erweiterter Ansatz folgender Art verwendet, bei dem  $C_A$  und  $C_B$  die molare Konzentration für die Edukte und  $C_P$  und  $C_Q$  die Konzentrationen für die Produkte sind.

$$W_A = + k_1(T) C_A^{n_1} C_B^{n_2} \dots - k_2(T) C_P^{n'_1} C_Q^{n'_2} \dots$$

Ein solcher Ansatz ist aufgrund seiner allgemeinen Form sehr gut in der Lage, Meßergebnisse zu beschreiben, er verzichtet aber von vornherein auf eine Erklärung der Reaktionsmechanismen. Dies bedeutet, daß die Konstanten der obigen Gleichung lediglich für eine spezielle Reaktion zu bestimmen sind und dann auch nur für diese Reaktion gelten. Eine Übertragbarkeit auf andere Reaktionen ist dann nicht mehr möglich, und eine Ähnlichkeitstheoretische Aussage kann nicht gemacht werden.

#### 4.2.1 Durchführung einer Dimensionsanalyse zur Ermittlung der Affinität

Für den Versuch einer Ähnlichkeitstheoretischen Behandlung chemischer Reaktionen kann man von der Tatsache ausgehen, daß im chemischen Gleichgewicht alle Reaktionsgeschwindigkeiten sowie die Affinitäten verschwinden /Ha/. Dies führt zu den in Gleich-

gewichtsnähe gültigen phänomenologischen Ansatz, der die Reaktionsgeschwindigkeit  $W$  mit der Affinität  $A$  in Form einer linearen Beziehung verknüpft.

$$W = a \cdot A$$

mit

$$A = \sum_K \nu_K \mu_K$$

Hier ist  $a$  als phänomenologischer Koeffizient zu verstehen, der größer als Null ist. Durch experimentelle Ergebnisse wurde bestätigt, daß dieser Koeffizient in den meisten Fällen konstant ist, sofern man sich in der Nähe der Gleichgewichtslinie befindet.

Die Affinität ist für ideale Gase abhängig von den thermodynamischen Daten der Reaktion, sowie von der Temperatur und den jeweils vorhandenen Konzentrationen.

$$A = -\Delta H_R + T\Delta S_R - R \cdot T \sum_i \nu_i \ln \frac{P_i}{P_0}$$

Durch Substitution der Partialdrücke durch molare Konzentrationsverhältnisse ergibt sich schließlich die Affinität zu:

$$A = -\Delta H_R + T\Delta S_R - R \cdot T \left( \nu \ln \frac{P}{P_0} + \ln \prod_i x_i^{\nu_i} \right)$$

mit

$$\nu = \sum_i \nu_i$$

Geht man nun von der Vereinfachung aus, daß die Werte  $\Delta H_R$  und  $\Delta S_R$  von der Temperatur unabhängig sind, so läßt sich  $A$  als Funktion folgender unabhängiger Größen schreiben:

$$A = f(\Delta H_R, \Delta S_R, T, R, P, P_0, n, n_i, \nu_i)$$

Nach Durchführung einer Dimensionsanalyse (s. Anhang A) ergibt sich folgende dimensionslose Abhängigkeit:

$$\frac{A}{\Delta H_R} = f\left(\frac{\Delta S_R T}{\Delta H_R}, \frac{\Delta S_R}{R}, \frac{P}{P_0}, \frac{n_i}{n}, \nu_i\right)$$

Dies bedeutet, daß sich die Anzahl der abhängigen Größen um vier verringert hat. Dies wird im  $\pi$ -Theorem von E. Buckingham dargelegt /KGB/:

Ein Vorgang sei durch  $n$  notwendige Größen vollständig beschrieben. Dann genügen zur vollständigen Beschreibung dieses Vorgangs bereits die sogenannten "dimensionslosen Kennzahlen", wobei diese dimensionslosen Potenzprodukte der  $n$  notwendigen Größen sind und ihre Anzahl im allgemeinen wesentlich kleiner als  $n$  ist. Die Aussage, daß zwei Vorgänge ähnlich sind, ist identisch mit der Aussage, daß die gefundenen "dimensionslosen Kennzahlen" bei beiden Vorgängen den gleichen Wert haben.

Dieses Theorem, angewendet auf obigen Ansatz besagt, daß

$$\left(\frac{A}{\Delta H_R}\right)_{\text{Reaktion 1}} = \left(\frac{A}{\Delta H_R}\right)_{\text{Reaktion 2}}$$

nur dann gilt, falls alle übrigen Kennzahlen bei beiden Reaktionen den gleichen Wert haben (Index 1 und 2 weisen auf die 1. bzw. 2. Reaktion hin).

<p><u>1. FORDERUNG</u></p> $\left(\frac{\Delta S_R}{R}\right)_1 = \left(\frac{\Delta S_R}{R}\right)_2 \quad ; \quad \text{DA } R \text{ KONSTANT, FOLGT}$ $\Delta S_{R 1} = \Delta S_{R 2}$	<p><u>3. FORDERUNG</u></p> $\left(\frac{P}{P_0}\right)_1 = \left(\frac{P}{P_0}\right)_2 \quad \text{DARAUS FOLGT}$ $P_1 = P_2$
<p><u>2. FORDERUNG</u></p> $\left(\frac{\Delta S_R T}{\Delta H_R}\right)_1 = \left(\frac{\Delta S_R T}{\Delta H_R}\right)_2 \quad \text{DARAUS FOLGT}$ $\frac{T_1}{T_2} = \frac{\Delta S_{R 2}}{\Delta S_{R 1}} \cdot \frac{\Delta H_{R 1}}{\Delta H_{R 2}} \quad \text{MIT FORDERUNG 1 IST}$ $\frac{T_1}{T_2} = \frac{\Delta H_{R 1}}{\Delta H_{R 2}}$	<p><u>4. FORDERUNG</u></p> $\left(\frac{N_I}{N}\right)_1 = \left(\frac{N_I}{N}\right)_2 \quad \text{DARAUS FOLGT}$ $x_{I 1} = x_{I 2}$ <p><u>5. FORDERUNG</u></p> $\gamma_{I 1} = \gamma_{I 2}$

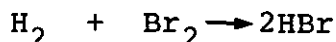
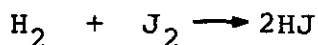
Aufgrund der Forderung 1 und 5 kommt man zu dem Schluß, daß mit Hilfe der Ähnlichkeitstheorie nur gleiche Reaktionen miteinander verglichen werden können, und daß es keine oder wohl kaum ähnliche chemische Reaktionen gibt, da diese Reaktionen gleiche stöchiometrische Koeffizienten und gleiche Reaktionsentropien haben müssen.

#### 4.2.2 Übergeordnete Begründung der Ähnlichkeitstheoretischen Aussagen

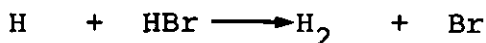
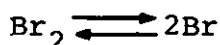
Die chemische Kinetik befaßt sich mit den Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen. Der Mechanismus, über den das System von einem Zustand in den anderen übergeht und die Zeit, die dazu benötigt wird, sind ohne Bedeutung.

Die Thermodynamik gibt also sehr exakt an, ob und wie weit eine Reaktion ablaufen wird, aber nur die Kinetik macht (meist mit nicht zu hoher Genauigkeit) Aussagen darüber, wie schnell die Reaktion abläuft /FP/.

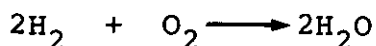
Dies wird deutlich bei der näheren Betrachtung folgender "ähnlicher" Reaktionen.



Die Jod-Wasserstoff-Reaktion erfolgt über Zweierstöße (bimolekularer Prozeß), an denen je ein  $\text{J}_2$ - und ein  $\text{H}_2$ -Molekel teilnehmen. Die Brom-Wasserstoff-Reaktion ist dagegen viel komplizierter, da sie Dissoziation der Brommolekel in die Atome voraussetzt, der sich eine Folge von Reaktionen zwischen Atomen und Molekeln anschließt:



Diese Beispiele zeigen, daß die Kenntnis der Gesamtreaktion allein nicht ausreicht, um den Reaktionsmechanismus vorhersagen zu können. Ein weiteres Beispiel dafür ist die Knallgasreaktion:



Es könnte hier angenommen werden, daß diese Reaktion über Zusammenstöße von zwei Wasserstoffmolekel und einem Sauerstoffmolekel abläuft. In Wirklichkeit ist der Mechanismus so kompliziert, daß er auch heute noch nicht völlig aufgeklärt ist /FP/.

Dies bedeutet, daß die heute angegebenen Gleichungen der Reaktionskinetik die Meßergebnisse zwar manchmal gut wiedergeben, jedoch den tatsächlichen Reaktionsmechanismus nicht beinhalten.

Die Ähnlichkeitstheorie setzt aber voraus, daß ein Vorgang durch physikalische Größen vollständig zu beschreiben sei. Dies ist jedoch nach heutigem Kenntnisstand über Reaktionsmechanismen vielfach nicht möglich.

#### 4.3 Die Affinität als "Driving Force" chemischer Reaktionen

Durch die exakte Anwendung der Ähnlichkeitstheorie lassen sich, wie im vorherigen Kapitel dargelegt, chemische Reaktionen nicht so ohne weiteres miteinander vergleichen. Deshalb soll versucht werden, ein Vergleich auf der Basis des technisch Machbaren zu geben. Hier kann von dem in Gleichgewichtsnähe gültigen phäno-

menologischen Ansatz ausgegangen werden der besagt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit abhängt von einem Koeffizienten und der Affinität.

Dies bedeutet, daß für den Ablauf einer chemischen Reaktion eine Affinität "erzeugt" werden muß und zwar bei endothermen Reaktionen durch ein höheres Temperaturangebot als die Gleichgewichtstemperatur. Dies kann in der Praxis dann zu Schwierigkeiten führen, wenn ohnehin schon in einem hohen Temperaturniveau gearbeitet wird. Hier können Reaktionen bevorzugt werden, bei denen eine kleine Temperaturerhöhung eine relativ große Affinität bewirkt und somit als treibende Kraft ("Driving Force") fungiert.

Aus der in Kap. 4.2.1 hergeleiteten Gleichung für Affinität läßt sich die Gleichgewichtstemperatur als Funktion der Daten der chemischen Reaktion ermitteln, indem man die Affinität zu Null setzt. Es ergibt sich:

$$T_G = \frac{\Delta H_R}{\Delta S_R - R \left( v \ln \frac{P}{P_0} + \ln \prod_i x_i^{v_i} \right)}$$

Die Temperatur bei einer vorhandenen Affinität errechnet sich zu:

$$T = \frac{A + \Delta H_R}{\Delta S_R - R \left( v \ln \frac{P}{P_0} + \ln \prod_i x_i^{v_i} \right)}$$

Die treibende Temperaturdifferenz, die die Affinität und somit die "Driving Force" bewirkt, ist:

$$\Delta T = T - T_G$$

Mit obigen Gleichungen ist:

$$\Delta T = \frac{A}{\Delta S_R - R \left( v \ln \frac{P}{P_0} + \ln \prod_i x_i^{v_i} \right)}$$

Bei vorgegebener Affinität läßt sich nun der notwendige Temperaturabstand zur Gleichgewichtslinie ermitteln. Dabei ist festzuhalten, daß dieses  $\Delta T$  nicht von der Reaktionsenthalpie abhängt, sondern im wesentlichen von der Reaktionsentropie. Hier liegt der Schluß nahe, daß bei chemischen Reaktionen (im Hinblick auf thermochemische Kreisprozesse) das Hauptaugenmerk auf die Reaktionsentropie liegen sollte. Ist sie klein, so ergibt sich bei vorgegebener Affinität ein großes  $\Delta T$  und eine höhere Wahrscheinlichkeit dafür, daß diese hohen Temperaturen nicht mehr zu verwirklichen sind bzw. es ergeben sich geringe Umsätze.

Mit dem hier vorgestellten Vorschlag bietet sich die Möglichkeit, chemische Reaktionen, die bei thermochemischen Kreisprozessen Verwendung finden, miteinander zu vergleichen. Weiterhin läßt sich mit dieser Betrachtungsweise entscheiden, ob das zur Verfügung stehende Wärme- und Temperaturniveau ausreichend ist. Es handelt sich demzufolge nicht um einen Ähnlichkeits-theoretischen Vergleich sondern um einen Vergleich chemischer Reaktionen im Hinblick auf das technisch Machbare.

## 5. VERFAHRENSTECHNISCHE BETRACHTUNG VON WASSERSPALTPROZESSEN

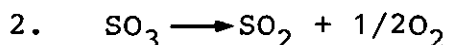
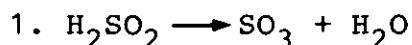
Im vorhergehenden Kapitel wurde die Möglichkeit aufgezeigt, chemische Reaktionen mit Hilfe der Affinität miteinander zu vergleichen. Das Hauptaugenmerk liegt bei diesem Vergleich auf dem chemischen Umsatz und auf der dafür notwendigen Temperatur.

Bei einem Großteil der Wasserspaltverfahren (Verfahren der sogenannten Schwefelsäure-Familie) basiert ein Prozeßschritt auf der Schwefelsäure-Spaltung. Hier wird die Schwefelsäure zuerst verdampft zu Wasserdampf und Schwefeltrioxid und anschließend in einer endothermen Reaktion die Spaltung des Schwefeltrioxid zu -dioxid und Sauerstoff vorgenommen.

Im folgenden wird die Schwefeltrioxid-Spaltung mit anderen charakteristischen Reaktionen verglichen. Die vergleichende Betrachtung wird mit der Dampfreformierung von Methan, der Chlor-Wasser-Reaktion sowie der Jod-Wasserstoff-Spaltung durchgeführt.

### 5.1 Betrachtung der endothermen Reaktionen

Alle Wasserspaltprozesse, die auf der Schwefelsäure-Spaltung basieren, haben zwei Reaktionen gemeinsam:



Die Schwefelsäure wird nach der 1. Reaktionsgleichung bei Drücken bis 40 bar im Temperaturbereich zwischen 400 und 500 °C fast vollständig gespalten. Diese Reaktion ist in Anbetracht des zur Verfügung stehenden Temperaturniveaus (950 °C beim HTR) relativ unproblematisch und ein Umsatz von 100 % ist zu erreichen.

Die zweite Reaktion läuft aufgrund der thermodynamischen Daten ( $\Delta H_m(298 \text{ K}) = 98,952 \text{ KJ/mol}$  und  $\Delta S_m(298 \text{ K}) = 94,05 \text{ J/mol K}$  /BK/) erst bei Temperaturen von 1052 K (779 °C) ab. Es tritt



weiterhin, wie auch bei der ersten Reaktion, eine Erhöhung der Molzahl auf. Dies bedeutet, daß bei konstanter Temperatur die Erhöhung des Druckes einen negativen Einfluß auf den Gleichgewichtsumsatz der Reaktion hat.

Als Dampfreformierung von Methan sind im eigentlichen Sinne folgende Reaktionen anzusehen /Ne/:



Daneben stellt sich gleichzeitig das homogene Wassergasgleichgewicht entsprechend der Reaktion



ein. Im folgenden wird nur die Reaktion 1 betrachtet. Diese Reaktion (auch EVA-Reaktion)\* genannt, findet Verwendung beim Kohlenwasserstoff-Hybrid-Prozeß /Ba2/, /Ba4/, /Ba5/ sowie beim Methan-Methanol-Schwefelsäure-Prozeß /Ba2/, /SB/. Auch bei dieser Reaktion hat die Erhöhung des Druckes einen negativen Einfluß auf den Gleichgewichtsumsatz.

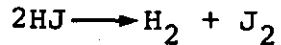
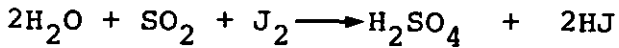
Die Chlor-Wasser-Reaktion (auch umgekehrte DEACON-Reaktion genannt), wird verwendet bei den Kreisprozessen der sogenannten Chlor-Familie /Se/, die im wesentlichen auf folgender Reaktionsgleichung beruhen /F1/:



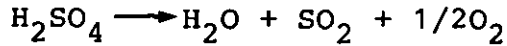
Aus diesem Grunde ist es sinnvoll, die Chlor-Wasser-Reaktion mit in die vergleichende Betrachtung einzubeziehen.

Ein weiterer Wasserspaltprozeß der Schwefelsäure-Familie basiert auf folgenden Reaktionen /Gr/:

\*EVA: Abkürzung für Einzelrohr-Versuchs-Anlage KFA-Jülich, Inst. für Reaktorbauelemente: Erste mit He beheizte Steamreformer-Anlage



$$\Delta H_m(298 \text{ K}) = 9,675 \text{ KJ/mol}$$



Bei diesem Prozeß handelt es sich um einen reinen thermochemischen Prozeß, wobei durch die Bindung von Wasserstoff an Jod die Notwendigkeit einer Elektrolyse zur Herstellung von Schwefelsäure entfällt. Der im ersten Schritt gebildete Jod-Wasserstoff wird in einer weiteren endothermen Reaktion gespalten.

#### 5.1.1 Das chemische Gleichgewicht endothermer Reaktionen

Die Abbildung B1 - B4 (s. Anhang B) zeigen die Abhängigkeiten des Umsatzes von der Temperatur bei den ausgewählten endothermen Reaktionen. Die Kurven für

1. Affinität  $A = 0 \text{ KJ/mol}$ ; Gesamtdruck  $P = 1 \text{ bar}$
2. Affinität  $A = 10 \text{ KJ/mol}$ ; Gesamtdruck  $P = 1 \text{ bar}$
3. Affinität  $A = 0 \text{ KJ/mol}$ ; Gesamtdruck  $P = 40 \text{ bar}$
4. Affinität  $A = 10 \text{ KJ/mol}$ ; Gesamtdruck  $P = 40 \text{ bar}$

sind dargestellt. Deutlich ist die Verschiebung der Kurven bei größerer Affinität und höherem Druck zu höheren Temperaturen hin zu erkennen. Aus diesem Vergleich geht hervor, daß sich bei der  $\text{SO}_3$ -Spaltung sowie bei der Dampfreformierung von Methan bei den heute zur Verfügung stehenden Temperaturen nennenswerte Umsätze ergeben. Bei der Wasser-Chlor-Reaktion liegen die Umsätze schon bedeutend geringer. Ebenso bewirkt hier eine Steigerung der Temperatur keine so große Steigerung des Umsatzes.

Bei der Jod-Wasserstoff-Spaltung ergibt sich ein sehr flacher Verlauf der Gleichgewichtslinie. Dies bedeutet, daß der nicht reagiert habende Anteil nach Trennung von Jod und Wasserstoff wieder dem Spaltapparat zugeführt werden muß. D. h., daß bei einem Umsatz von ca. 10 % die 10-fache Menge durchgesetzt werden

muß, um einen Umsatz von nahezu 100 % bezogen auf die vorher zugeführte Menge zu erreichen.

### 5.1.2 Bemerkungen zu Umsatz und Kinetik

Eine weitere Vergleichsmöglichkeit besteht aufgrund der unterschiedlichen Lage des Wendepunktes der Gleichgewichtslinie sowie in der Wendepunktsteigung. Hier ist eine Reaktion als günstig anzusehen, bei der der Wendepunkt bei einer technisch einfach zu realisierenden Temperatur liegt und die Kurve eine große Wendepunktsteigung aufweist. Weiterhin sollte die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zur Gleichgewichtslinie bei einer vorgegebenen Affinität nicht zu groß sein.

$P = 1 \text{ BAR}$	$T_w$ [K]	$\gamma_w$	$\gamma_{1200 \text{ K}}$	$\gamma_{1200 \text{ K}}$ $A = 10$	$\Delta T$ $A = 10$	$\left(\frac{\partial T}{\partial \gamma}\right)_w$
$\text{SO}_3 \longrightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	963.1	0.45	0.87	0.73	99.2	393.5
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	890.1	0.50	0.97	0.95	39.3	310.0
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	723.0	0.29	0.71	0.60	121	723.0
$2 \text{HJ} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$	315.0	0.07	0.29	0.20	264	(2122)

$P = 40 \text{ BAR}$	$T_w$ [K]	$\gamma_w$	$\gamma_{1200 \text{ K}}$	$\gamma_{1200 \text{ K}}$ $A = 10$	$\Delta T$ $A = 10$	$\left(\frac{\partial T}{\partial \gamma}\right)_w$
$\text{SO}_3 \longrightarrow \text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	1125.2	0.43	0.55	0.36	116	545.6
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	1199.7	0.55	0.56	0.46	52.9	550.7
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	839	0.25	0.51	0.40	140	676.0
$2 \text{HJ} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$	315	0.07	0.29	0.20	264	(2122)

ERLÄUTERUNG:

$T_w$  = TEMPERATUR IM WENDEPUNKT [K]

$\gamma_w$  = GLEICHGEWICHTSUMSATZ IM WENDEPUNKT

$\gamma_{1200 \text{ K}}$  = GLEICHGEWICHTSUMSATZ BEI 1200 K

$\gamma_{1200 \text{ K}}$  = UMSATZ BEI 1200 K UND VORHANDENER  
 $A = 10$  AFFINITÄT  $A = 10 \text{ kJ/MOL}$

$\Delta T$  = TEMPERATURDIFFERENZ ZWISCHEN GLEICHGEWICHTSLINIE UND  $A = 10 \text{ kJ/MOL}$  - LINIE (WURDE NACH DER IN KAP. 4.3 HERGELEITETEN FORMEL BERECHNET)

$\left(\frac{\partial T}{\partial \gamma}\right)_w$  = STEIGUNG DER WENDETANGENTE (ANGABE IN K PRO 100 % UMSATZ)

Tab. 5.1.2.1: Charakteristische Daten der Gleichgewichtskurve

In der Tab. 5.1.2.1 sind die charakteristischen Daten der Gleichgewichtskurven der verschiedenen Reaktionen dargestellt. Die Werte für die  $\text{SO}_3$ -Spaltung und für die Methan-Reformierung weichen nicht stark voneinander ab. Bei diesen Reaktionen liegen weiterhin die günstigsten Wendepunktsteigungen vor, d. h. eine kleine Temperaturdifferenz zur Gleichgewichtslinie ruft eine große Umsatzsteigerung hervor. Bei der Chlor-Wasser-Reaktion sowie bei der HJ-Spaltung sind diese Werte bedeutend schlechter. Auffallend ist der niedrige Umsatz bei der HJ-Spaltung, der große Recycle-Ströme notwendig macht.

### 5.1.3 Wärmenutzen und Wärmeaufwand endothermer Reaktionen

Die Wärme, die endothermen chemischen Reaktionen zugeführt werden muß, läßt sich aufteilen in einen Anteil der zur Aufheizung der Edukte und Produkte dient ( $Q_{\text{cal}}$ ) sowie in einen Anteil der für die Reaktionsenthalpie benötigt wird ( $Q_R$ ).

$$Q_{\text{ges}} = Q_{\text{cal}} + Q_R \quad \text{MIT}$$

$$Q_{\text{cal}} = \sum_i N_{iEA} c_{piEA} T_A + \sum_i N_{iPA} c_{piPA} T_A - \sum_i N_{iE} c_{piE} T_E$$

$$Q_R = N_O \gamma_{\text{max}} \Delta H_R$$

WEGEN

$$N_{iEA} = N_O V_{iEA} (1 - \gamma_{\text{max}})$$

$$N_{iPA} = N_O V_{iPA} \gamma_{\text{max}}$$

$$N_{iE} = N_O V_{iE} \quad \text{ERGIBT SICH FÜR}$$

$$\frac{Q_R}{Q_{\text{ges}}} = \frac{\gamma_{\text{max}} \Delta H_R}{\sum_i V_{iEA} (1 - \gamma_{\text{max}}) c_{piEA} T_A + \sum_i V_{iPA} \gamma_{\text{max}} c_{piPA} T_A - \sum_i V_{iE} c_{piE} T_E + \gamma_{\text{max}} \Delta H_R}$$

$$\frac{Q_{\text{cal}}}{Q_{\text{ges}}} = 1 - \frac{Q_R}{Q_{\text{ges}}}$$

ERLÄUTERUNG:

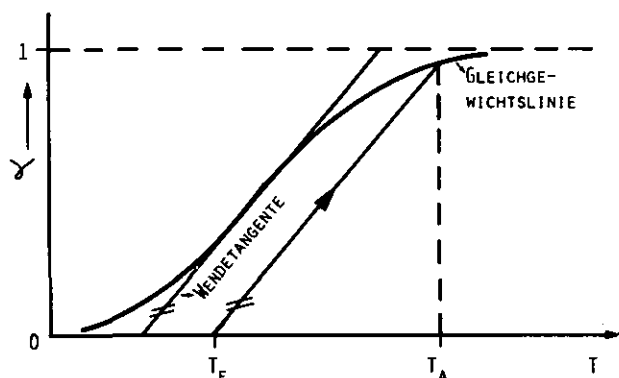
$\gamma_{\text{max}}$  : GLEICHGEWICHTSUMSATZ BEI 1200 °K  
 $V_i$  : STÖCHIOMETRISCHE KOEFFIZIENTEN  
 $c_p$  : SPEZIFISCHE WÄRMEKAPAZITÄT

$T_E$  : EINTRITTSTEMPERATUR  
 $T_A$  : AUSTRITTSTEMPERATUR  
 $N$  : MOLZAHL

INDIZES :

EA : EDUKTE AUSTRITT  
 PA : PRODUKTE AUSTRITT  
 E : EDUKTE EINTRITT

Die Reaktionsendtemperatur wird zu 1200 K festgelegt (vorgegeben durch HTR) und  $\gamma_{\max}$  bei dieser Temperatur aus der Gleichgewichtslinie bestimmt (s. Kap. 5.1.2). Die Reaktionsanfangstemperatur ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Parallelen zur Wendetangente durch den Punkt  $(T_{\max}; \gamma_{\max})$  mit der Null-Linie (s. Skizze).



Die Tabelle 5.1.3.1 zeigt die prozentuale Aufteilung der Wärmeaufnahme für verschiedene Reaktionen mit und ohne Überschuß-Wasser.

REAKTION	$T_E$ °K	$\gamma$	$Q_R/Q_{\text{ges}}$ %	$Q_{\text{cal}}/Q_{\text{ges}}$ %
$\text{SO}_3 \longrightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	857	0,87	72	28
$\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$			58	42
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	899	0,97	73	27
* $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + 3 \text{H}_2$			68	32
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{HCL} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	607	0,68	40	60
$\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{HCL} + \frac{1}{2}\text{O}_2$			30	70
$2 \text{HJ} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$	584	0,28	5	95

\* NEBENREAKTIONEN MÖGLICH (s. Kap. 5.1), JEDOCH HIER NICHT BERÜCKSICHTIGT

Tab. 5.1.3.1: Prozentuale Aufteilung der Wärmeaufnahme

In Bezug auf chemischen Umsatz und Wärmeausnutzung sind die "EVA-Reaktion" sowie die  $\text{SO}_3$ -Spaltung als am günstigsten anzusehen. Bei der Chlor-Wasser-Reaktion, sowie bei der HJ-Spaltung wird

die meiste Wärmeenergie für die Aufheizung der Produkte und Edukte verwendet. Dies bedeutet, daß hier große Wärmemengen rekuperiert bzw. große Massenströme recycelt werden müssen.

## 5.2 Vergleich der Prozeßführung bei verschiedenen Wasserspaltverfahren

Im Anhang C sind die Grundfließbilder, die Mengenströme sowie die Verweilzeiten der benötigten Apparate bei verschiedenen Wasserspaltverfahren dargestellt. Es handelt sich hier im wesentlichen um die heute bevorzugt diskutierten Kreisprozesse, wobei anzumerken ist, daß dies hauptsächlich Prozesse der sogenannten Schwefelsäure-Familie sind.

Um einen Vergleich der Massen- und Molenströme auch bei unterschiedlichen Randbedingungen (unterschiedliche Reaktorleistung, unterschiedlicher  $H_2$ -Output) zu ermöglichen, sind die Ströme außerdem auf den Produktstrom bezogen. Diese Darstellung ist invariant gegenüber der Größe der Anlage bzw. der Höhe der  $H_2$ -Produktion.

Für die einzelnen Apparate wurden Vergleichsgrößen ermittelt, mit denen sich die notwendigen Mengen der Kreismittel und die Reaktionsvolumen bestimmen lassen (s. Anhang C).

### 5.2.1 Schwefelsäure-Hybridprozeß

Der Schwefelsäure-Hybridprozeß (sogenannter Westinghouse-Prozeß) basiert auf der elektrolytischen Bildung von Schwefelsäure aus Wasser und Schwefeldioxid mit gleichzeitiger Abspaltung von Wasserstoff sowie auf der Zersetzung von  $H_2SO_4$  mit gleichzeitiger Abspaltung von Sauerstoff (s. Kap. 1.3.2).

Die Abb. C 1.1 (s. Anhang C) zeigt das Verfahrensfließbild,

welches sich in drei Hauptgruppen untergliedern läßt:

1. Elektrolyse
2. Schwefelsäurespaltung
3. Gastrennung

Die Elektrolyseeinheit läßt sich aufteilen in den Elektrolytmischer, der eigentlichen Elektrolyse sowie der anschließenden Trenneinheit, in der das nichtreagiert habende  $\text{SO}_3$  abgetrennt und wieder der Elektrolyse zugeführt wird.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird der Säurespaltung zugeführt.

Die Hauptauslegungsdaten der Zelle ergeben sich aus mehreren Überlegungen zur Optimierung des Gesamtwirkungsgrades:

Betriebsdruck:	26 bar
Anolytdurchsatz	8080 kg/s $\text{H}_2\text{SO}_4$ (72,1 wt %)
Katholytdurchsatz:	6900 kg/s $\text{H}_2\text{SO}_4$ (75 wt %)
Temperatur:	366 °K
Spannung:	0,45 V
Stromdichte:	3 kA/m <sup>2</sup>

Die theoretische reversible Elektrolysespannung wurde von Appleby /AP/ bei 85 Gew.-%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 60 °C zu 0,4 V angegeben. Daher ist der in /Fa2/ angegebene Auslegungsfall mit 0,4 V bei 80 Gew.-%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als nicht realistisch anzusehen.

Aus reaktionskinetischen Überlegungen sollte die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration in einer Größenordnung von 50 bis 60-Gew. % liegen /St3/, /St2/.

Neuere Untersuchungen /St4/, /St5/ haben gezeigt, daß Elektrolysewerte in den Größenordnungen von 0,7 bis 0,8 V bei 400 bis 500 mA/cm<sup>2</sup> und einer Säurekonzentration bis zu 50 Gew. % bei Laborexperimenten möglich sind. Von daher dürfte ein Entwicklungsziel von 0,7 V bei 500 mA/cm<sup>2</sup> und 60 Gew. % als heute realistisch und mittelfristig erreichbar anzusehen sein. Als kritisches Anlageteil ist bei diesem Prozeß sowie bei allen

Prozessen mit thermischer Schwefelsäure-Spaltung der Schwefelsäureverdampfer anzusehen. Die Schwefelsäureverdampfung (80 Gew. %) mit anschließender Spaltung in der Größenordnung von 25 Mio t/a (Westinghouse Auslegung mit 80 % Auslastung) ist noch nicht Stand der Technik. Kleinere, heute in Betrieb befindliche Anlagen (500 bis 900 t/d entsprechend 0,18 bis 0,33 Mio t/a), können als Referenz nicht herangezogen werden, da sie nach anderen Konzepten arbeiten (direkte Wärmeeinkopplung in Form von Verbrennungsgasen, dadurch keramische Ausmauerung möglich, da kein Wärmedurchgang durch die Wand nötig) und diese Verfahren für den Einsatz eines HTRs nicht geeignet sind. Bei den heute diskutierten Verdampfern, die auf der Einkopplung von HTR-Wärme basieren, handelt es sich im wesentlichen um Plattenwärmetauscher, bei denen die durch die sehr große Aggressivität des Mediums auftretenden Materialprobleme technisch noch nicht gelöst sind. Außerdem stehen sich hier die Forderungen nach guter Wärmeleitfähigkeit und gleichzeitiger Materialbeständigkeit noch gegenüber.

Eine Prozeßvariante (sogenannter Christina-Prozeß) /JRC/, zeichnet sich dadurch aus, daß dort die direkte Wärmeeinkopplung vorgeschlagen wird. Um dies zu erreichen, wird Luft erhitzt und direkt mit der Schwefelsäure vermischt.

Abschließend läßt sich jetzt schon sagen, daß dieser Prozeß Industriereife erlangen kann, jedoch unter der Voraussetzung, daß die zur Zeit noch herrschenden Materialprobleme gelöst werden können.

#### 5.2.2 Bromwasserstoff-Hybridprozeß

Der zur Schwefelsäure-Familie gehörende dreistufige Bromwasserstoff-Hybridprozeß (s. Kap. 1.3.2) hat gegenüber dem "reinen" Schwefelsäureprozeß den Vorteil einer einfacheren Realisierung hoher Säurekonzentrationen. Die Bildung von  $H_2SO_4$  aus  $SO_2$ ,  $Br_2$  und Wasser liefert unter gleichzeitiger Bildung von Bromwas-



serstoff Säurekonzentrationen in der Größenordnung von 75 Gew. % und mehr /Sü/. Demgegenüber steht der Nachteil, daß die elektrolytische HBr-Zersetzung höhere Spannungen erfordert als die elektrolytische  $H_2SO_4$ -Bildung.

Eine alle Schritte umfassende Laboranlage mit einer Wasserstoffproduktionsrate von ca. 100 l/h wurde 1978 im JRC Ispra aufgebaut /N/. Das Konzept einer Großanlage sieht bei einer Reaktionsleistung von 950 MW eine Wasserstofferzeugung von 100 000 m<sup>3</sup>/h vor. Dies entspricht einem Wirkungsgrad von 37,3 % (HHV). Bei der Elektrolyse wird eine Spannung von 0,8 V bei 1000 mA/cm<sup>2</sup> und 130 °C zugrunde gelegt. Diese Werte können als realistisches Entwicklungsziel angesehen werden, da bereits eine Spannung von weniger als 1 V bei 800 mA/cm<sup>2</sup> und 100 °C in Versuchen nachgewiesen werden konnte.

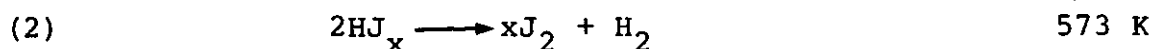
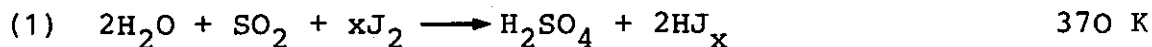
Der Reaktionsablauf läßt sich in vier Prozeßstufen verwirklichen:

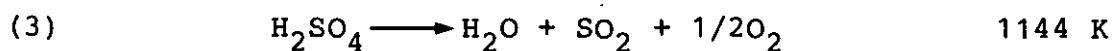
- Säureproduktion gemäß der Hauptreaktion
- Bromwasserstoffspaltung durch Elektrolyse
- Schwefelsäurespaltung mit anschließender
- Gastrennung

Dem Vorteil der höheren Säurekonzentration und damit der Verringerung von "Ballast - Wasser" steht der Nachteil des höheren Strombedarfs der Elektrolyse gegenüber. Weiterhin vergrößert sich die Anzahl der notwendigen chemischen Apparate.

### 5.2.3 Schwefelsäure-Jod-Kreisprozeß

Bei dem Jodwasserstoff-Kreisprozeß handelt es sich um einen reinen thermochemischen Prozeß, der auf folgender Reaktionsgleichung beruht /Gr/:





Dieser dreistufige Kreisprozeß ist analog zum Brom-Hybridprozeß in vier verfahrenstechnische Stufen gegliedert worden:

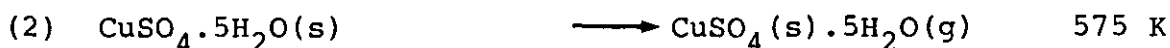
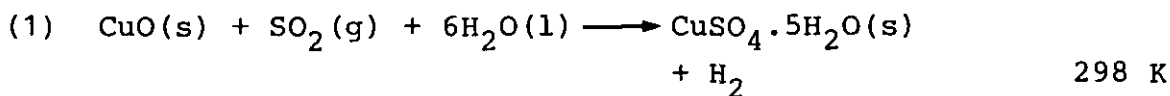
- Säureproduktion und Trennung (Hauptreaktion)
- Schwefelsäurespaltung
- Trennung und
- Jodwasserstoffspaltung.

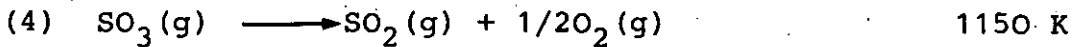
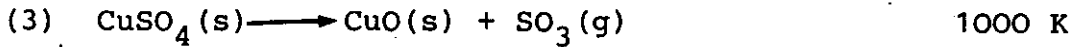
Bei der Säureproduktion treten Umsätze in der Größenordnung von ca. 20 % auf. Dies bedeutet, daß große Massenströme wieder zurückgeführt werden müssen. Das die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Spaltung verlassende Gemisch aus  $\text{SO}_2$ - $\text{O}_2$  kann sofort der Säureproduktion zugeführt werden, weil der Sauerstoff mangels Katalysator mit  $\text{SO}_2$  bzw.  $\text{J}_2$  nicht reagiert. Dies bedeutet, daß die Sauerstoffabtrennungen während der Reaktion eintritt.

Der Gesamtwirkungsgrad dieses Prozesses wird zu ca. 45 % (HHV) erwartet /Gr/. Der Nachteil liegt in den geringen Umsätzen der 1. und 2. Reaktion sowie in den dadurch bedingten Trenneinheiten und Rückführungen. Der Vorteil liegt in der Vermeidung eines Elektrolyseapparates.

#### 5.2.4 Kupfersulfat-Hybridprozeß

Die Metallsulfat-Prozesse haben den Nachteil, daß die thermische Spaltung des Metallsulfats erst bei höheren Temperaturen abläuft (s. Kap. 1.3.2). Bei der Kupfersulfat-Zersetzung liegt diese Temperatur bei 1200 K relativ niedrig. Versuche am IGT Chicago haben gezeigt /Fo1/, daß schon bei 1000 K nennenswerte Umsätze zu erreichen sind. Der gesamte Prozeß basiert auf folgenden Reaktionsgleichungen /F2/, /FS/:

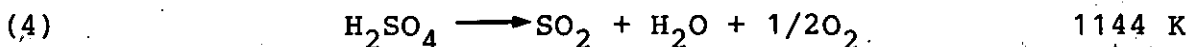
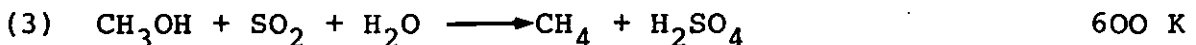
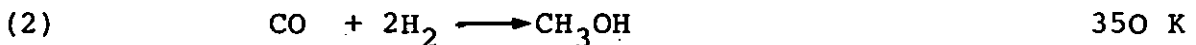




Die 1. Reaktion wird auf elektrolytischem Wege durchgeführt. Bei einer nichtoptimierten Laborelektrolyse wurde eine sehr niedrige Spannung von 0,45 V gemessen /Fo1/. Dieser Wert ist vorteilhaft, jedoch können bei diesem Prozeß Probleme bei der verfahrenstechnischen Auslegung durch die drei gemeinsam auftretenden Aggregatzustände entstehen /Kr/. Weiterhin ist die relativ hohe Anzahl von Prozessschritten (4) für einen Hybridprozeß nicht günstig (zur Elektrolyse noch viele chemische Apparate, daher hohe Kapitalkosten). Dies mag ebenfalls Grund dafür sein, daß die Metallsulfate-Prozesse heute nicht mehr stark diskutiert werden.

#### 5.2.5 Methan-Methanol-Schwefelsäure-Kreisprozeß

Dieser vierstufige rein thermochemische Kreisprozeß basiert auf folgenden Reaktionsgleichungen:



Die Reformierung des Methans mit Wasserdampf ist im Rahmen des PNP-Projekts "Nukleare Fernenergie" untersucht worden /BH/ und kann als Stand der Technik angesehen werden. Die Methanolsynthese ist großtechnisch ebenfalls ausgereift, jedoch für den Einsatz in einen Kreisprozeß hat sie den Nachteil, daß nur geringe Umsatzraten in der Größenordnung von ca. 6 % zu erzielen sind. Dies bedeutet, daß durch Rückführungen große Volumina im Kreis geführt werden müssen. Dies erfordert große -

bzw. Parallelschaltung von Apparaten. Neue Untersuchungen haben gezeigt, daß Anlagen zur Methanreformierung mit anschließender Methanolsynthese thermische Wirkungsgrade von bis zu 97 % erreichen können /SF/.

Die Reaktion (3) wird technisch noch nicht angewendet. Als Nachteil wäre anzuführen, daß es sich um eine exotherme Reaktion auf relativ hohem Temperaturniveau handelt.

Zur anschließenden Schwefelsäurespaltung sind die gleichen Anmerkungen zu machen wie beim Schwefelsäure-Hybrid-Prozeß (s. Kap. 5.2.1).

Bei einer Reaktorleistung von 3345 MW und einer Wasserstoffherzeugung von  $345\,000\text{ m}^3/\text{h}$  ergibt sich ein Wirkungsgrad von 37,5 % (HHV) /F1/. Erste Vergleiche zur Wirtschaftlichkeit /Wi/ haben gezeigt, daß dieser Prozeß etwa 40 % höhere Investitionskosten erfordert als z. B. der Schwefelsäure-Hybrid-Prozeß (Schwefelsäure-Hybridprozeß  $1061\text{ } \$/(\text{m}^3\text{H}_2/\text{h})$ ;  $\text{CH}_4\text{-CH}_3\text{OH-H}_2\text{SO}_4$ -Prozeß  $1559\text{ } \$/(\text{m}^3\text{H}_2/\text{h})$ ). Falls eine Reduzierung der Investitionskosten durch einfachere Apparateauslegung zu erzielen ist (eventuell  $\text{H}_2$ -Reinheit auf 97 Vol. % beschränken), erreicht dieser Kreisprozeß durchaus Konkurrenzfähigkeit.

#### 5.2.6 Zink-Selen-Kreisprozeß

Bei diesem Prozeß handelt es sich um einen fünfstufigen thermochemischen Kreisprozeß (s. Kap. 1.3.3), der nach ersten Berechnungen einen Wirkungsgrad von 39,6 % (HHV) aufweist /OK/.

Neben dem Vorteil, daß eine Elektrolyse nicht benötigt wird, hat dieser Prozeß den Nachteil, daß er auf zu vielen Reaktionsschritten beruht. Weiterhin treten durch Rückführungen hohe produktbezogene Massenströme auf.

Eine großtechnische Anlage auf der Basis eines 3345 MW-HTR be-

nötigt ein Selen-Inventar von ca. 800 t. Demgegenüber steht eine Weltproduktion (ohne Ostblock) von etwa 800 bis 1000 t/a (jährliche US-Produktion 400 t/a) /Ull/. Weiterhin ist Selen in allen Verbindungen hochtoxisch, insbesondere der auch hier vorkommende Selenwasserstoff. Bereits Konzentrationen von 1 ppm führen selbst bei einmaliger kurzer Inhalation zu langdauernden Lungenschäden /Ull/. Es muß deshalb die Leckage selbst geringster Selenverbindungen absolut vermieden werden (MAK-Werte 0,05 ppm - 0,2 mg/m<sup>3</sup> /Ull/).

Bereits die hier aufgeführten Nachteile führen zu dem Schluß, daß eine großtechnische Einführung dieses Prozesses zum jetzigen Erkenntnisstand (mögliche Umweltbelastung, Verwendung seltener Materialien, hohe Anzahl von Prozessschritten, große spezifische Massenströme) nicht zu empfehlen ist (siehe auch hierzu Kap. 3.2.1 "Prozeßbedingte Kriterien").

#### 5.2.7 Lithiumhydrid-Hybridprozeß

Es handelt sich um einen verfahrenstechnisch einfach aufgebauten zweistufigen Hybridprozeß. Dabei liegt die Grundidee in der Elektrolysekonzeption. Der in der Elektrolyse produzierte Wasserstoff diffundiert durch eine Metallmembran und bildet mit Li das LiH. Dadurch ergibt sich eine theoretische Spannung von 0,69 V. In Laborversuchen wurde eine Verlustspannung von 0,12 V bei einer Stromdichte von 700 mA/cm<sup>2</sup>, einer Temperatur von 400 °C und 1 bar ermittelt.

Die Probleme dieses Elektrolysekonzepts liegen in der Standzeit der als Kathode gepolten Metallmembran. Hier gehen die Bestrebungen dahin, ein geeignetes Material für diese Membran zu entwickeln.

Das in der Elektrolysezelle produzierte LiH wird unter Einkopplung von HTR-Wärme thermisch gespalten. Hierfür sind Temperaturen in der Größenordnung von 840 bis 930 °C erforderlich (unterschiedliche Angaben bei verschiedenen Autoren /NK/). Jedoch,

durch absichtlich eingebrachte Verunreinigungen könnte diese Temperatur um etwa 30 bis 80 °C gesenkt werden /B3/.

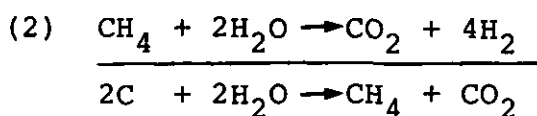
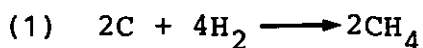
Der angegebene Wirkungsgrad von 54 % (HHV) /B1/ liegt extrem hoch und kann als vielversprechend angesehen werden. Abschließend ist zu sagen, daß die Chancen dieses Prozesses im wesentlichen von den Ergebnissen der Metallmembran-Entwicklung abhängen.

### 5.3 Vergleich der Wasserspaltprozesse zur hydrierenden- und Wasserdampfvergasung der Kohle

Die Kohlevergasung (hydrierende bzw. Wasserdampfvergasung) ist bereits sehr detailliert ausgearbeitet /PNP/. Da es sich um Verfahren zur Energieumwandlung handelt, bietet sich hier ein Vergleich zu den Wasserspaltverfahren im Hinblick auf die verfahrenstechnische Prozeßführung an. Die Massenbilanzen sind bei der hier vorgenommenen vereinfachten Darstellung nicht geschlossen, da auf die genaue Spezifikation von kleinen Strömen verzichtet wurde. Im Anhang C sind die Verfahrensfließbilder sowie die Mengenströme dargestellt.

#### 5.3.1 Hydrierende Kohlevergasung

Dieses Verfahren, welches besonders für die Vergasung von Rohbraunkohle geeignet ist, basiert auf folgenden grundlegenden Reaktionsgleichungen,



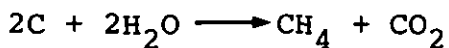
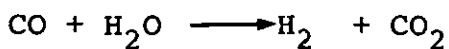
wobei auf die Beschreibung von Unterreaktionen verzichtet werden soll.

Die dem Prozeß zugeführte Rohbraunkohle wird getrocknet und anschließend nach Reaktion (1) in  $\text{CH}_4$  umgewandelt. Nach anschließender Rohgaswäsche und  $\text{CO}$ -Abtrennung wird der  $\text{CH}_4$ -Strom aufgeteilt in den Produktgasstrom, der die Anlage verläßt und den Strom, der der  $\text{CH}_4$ -Spaltung zugeführt wird. In der zweiten Reaktion wird der für Reaktion (1) benötigte Wasserstoff produziert. Das anfallende  $\text{CO}_2$  wird in die Atmosphäre abgegeben im Gegensatz zu den Wasserspaltprozessen, wo lediglich die Nutzströme Wasserstoff und Sauerstoff die Anlage verlassen.

Da es sich bei dem Produktgas um  $\text{CH}_4$  handelt, sind die Mengenströme auf  $\dot{n}_{\text{CH}_4}$  bezogen. Der größte spezifische Massenstrom hat die dem Prozeß zugeführte Braunkohle. Die Ursache hierfür liegt in dem relativ geringen Kohlenstoffanteil von ca. 25 bis 30 %. Je nach verwendeter Kohle sind Schwankungen der Werte zu erwarten.

### 5.3.2 Wasserdampfvergasung

Die Wasserdampfvergasung ist besonders für den Einsatz von Steinkohle geeignet. Die grundlegenden Gleichungen sind hier:



Der Kohlenstoffanteil von Steinkohle liegt in der Größenordnung von 50 Gew. % und mehr. Da demzufolge nicht so viele Ballaststoffe mitgeführt werden, ist der produktbezogene Kohlestrom geringer als bei Braunkohle.

Im Gegensatz zur hydrierenden Vergasung wird hier in der Vergasungsreaktion  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  durch die Reaktion von  $\text{C}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  erzeugt. Durch Abtrennung von  $\text{CO}_2$  entsteht ein Gemisch aus  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ , welches bei ca.  $500^\circ\text{C}$  zu Methan und Wasserdampf reagiert.

Die Mengenströme (bezogen auf  $\text{CH}_4$ ) liegen bei der hydrierenden bzw. Wasserdampfvergasung höher als bei Wasserspaltyverfahren. Abweichungen vom heutigen Stand der Technik sind demzufolge im Hinblick auf die zu handhabenden Mengenströme bei den Wasserspaltverfahren nicht zu erkennen. Aufgrund des schon heute großtechnischen Einsatzes der Kohlevergasung /Hi/ ergeben sich mittelfristig ebenfalls Rückschlüsse aufgrund der Betriebserfahrungen.

Dies zeigt den großtechnischen Einsatz der Kohlevergasung und daß die Herstellung von synthetischem Gas aus Kohle schon als Stand der Technik zu bezeichnen ist. Aufgrund der Tatsache, daß die Verfahren zur Wasserspaltung und zur Kohlevergasung vergleichbar sind, liegt der Schluß nahe, daß die Wasserspaltung in naher Zukunft ebenfalls großtechnische Realisierung erlangen könnte.

#### 5.4 Abschließende Bemerkungen zur verfahrenstechnischen Auslegung von Wasserspaltprozessen

Bei den Prozessen der Schwefelsäurefamilie ist das Materialproblem des Säure-Verdampfers noch nicht zufriedenstellend gelöst. Von Westinghouse wurde ein Plattenwärmetauscher aus Duriron vorgeschlagen. Hier liegen die Nachteile in der schwierigen Verarbeitungsmöglichkeit des Gußeisens, sowie in der massiven Konstruktion.

Die für die  $\text{SO}_3$ -Spaltung benötigte Wärme soll über einen Zwischenkreislauf eingekoppelt werden. Dies bedeutet aber, daß bei einer Reaktoraustrittstemperatur von  $950^\circ\text{C}$  (1223 K) und einer Reaktionstemperatur von 1144 K nur  $79^\circ$  als Temperaturdifferenz zur Verfügung stehen. Dies könnte bedeuten, daß sich eine Reaktionstemperatur von 1144 K eventuell nicht verwirklichen läßt. Ein Verzicht des Zwischenkreislaufs ist jedoch aus Sicherheitsgründen nicht diskutabel.



Beim Zink-Selen-Prozeß sind es die Feststoffreaktionen, die zu einem aufwendigen verfahrenstechnischen Ablauf führen. Die Feststoffe werden mit Hilfe eines Trägergases transportiert, welches ebenfalls alle Aufheiz- und Abkühl-Vorgänge durchläuft (Vergrößerung der Wärmetauscher). Durch feststoffhaltige Gase wird die Erosion an den Strukturmaterialien vergrößert.

Die ebenfalls bei diesem Prozeß vorhandenen hohen Massenströme durch Recyclierung (ca.  $5 \cdot 10^6$  kg/sec in der Hydrolyse) sind technisch beherrschbar (z. B. Methanolsynthese - jedoch Gasreaktion).

Der Spaltgasverdichter, der durch die Druckerhöhung von 1 auf 2,4 bar die Spaltgastemperatur auf 1400 K erhöht, muß als kritisches Anlagenteil betrachtet werden. Um eine ausreichende Lebensdauer zu gewährleisten, müssen konstruktive Maßnahmen (z. B. Schaufelkühlung) vorgenommen werden. Eine Lebensdauer von 30 Jahren ist auf keinen Fall zu erreichen (Flugzeugturbinen, 1500 K, Lebensdauer einige tausend Stunden).

An die Reinheit des Wasserstoffs müssen bei diesem Prozeß aufgrund der toxischen Wirkung der Selenverbindung hohe Anforderungen gestellt werden.

Beim Kupfersulfat-Prozeß liegt das Hauptproblem in der niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfatspaltung sowie in der hohen Spalttemperatur von 1300 K. Die geringe Anzahl von Trennschritten (5) gegenüber dem Jodwasserstoff-Prozeß ist als positiv anzusehen. Durch den Feststoffanteil im Anolyten könnten sich Probleme bei der Elektrolysezelle ergeben.

Das Hauptproblem des Lithium-Hybrid-Prozesses liegt in dem Material für das Diaphragma. Die bisher im Labor getesteten Materialien weisen eine Lebensdauer auf, die im Stundenbereich liegt.

Bei den Konstruktionsmaterialien ist darauf zu achten, daß Lithium bzw. Lithiumhydrid eine hohe Affinität zu Kohlenstoff und Silikaten hat /Ull/. Aus diesem Grunde sollte ein Kontakt zwi-

schen Lithium und Materialien wie z. B. Gußeisen, Stahl, Glas, Quarz usw. vermieden werden.

Bei der Hydridspaltung steht nur eine geringe Temperaturdifferenz zur Verfügung. Hier muß eine Verbesserung des Wärmeübergangs (Salzschmelze als Zwischenkreislauf) und eine Herabsetzung der Spalttemperatur (Beigabe von Begleitstoffen) angestrebt werden.

Die Methan-Reformierung ist Teilschritt des Methan-Methanol-Schwefelsäure-Prozesses sowie der hydrierenden Kohlevergasung. Die Auslegung des Methan-Prozesses sieht einen Zwischenkreislauf vor, wodurch die für die Reaktion zur Verfügung stehende Temperatur kleiner wird und dadurch die Wärmeübertragungsflächen größer.

Das Konzept der Methanreformierung bei der hydrierenden Kohlevergasung sieht keinen Zwischenkreislauf vor, so daß die für die Reaktion zur Verfügung stehende Temperatur größer ist, wodurch sich die Baugröße verkleinert. Die technische Realisierbarkeit dieses Konzepts ist gegeben. Deshalb sollte bei dem Methan-Prozeß untersucht werden, ob der Verzicht eines Zwischenkreislaufs möglich ist.

Ähnliche Schwierigkeiten treten bei der Wasserdampfvergasung auf. Auch hier sollte überlegt werden, ob der Zwischenkreislauf vermieden werden kann.

Bei der hydrierenden Kohlevergasung ist nur für die Methanreformierung Wärme notwendig, jedoch ist dieser Schritt schon praktisch erprobt. Die Hydrierung läuft unabhängig von kern-technischen Gegebenheiten in Gasgeneratoren ab. Dieser Prozeß ist bereits Stand der Technik.

## 6. BEWERTUNG DER VERSCHIEDENEN WASSERSPALTVERFAHREN

Für eine erste allgemeine Bewertung kann der in Kap. 3.2 aufgestellte Kriterienkatalog herangezogen werden. Dort wird u.a. gefordert, daß der Einsatz hochtoxischer Stoffe vermieden werden soll. Als Beispiel werden im folgenden zwei vorgeschlagene Kreisprozesse mit dem Kriterium der Vermeidung toxischer Stoffe bewertet.

Bei den im Argonne National Laboratory entwickelten ANL-4-Prozeß (Input-Wärmeleistung ca. 830 MW) kommen ca. 1000 t Quecksilber zum Einsatz /ASA/. Hier müßte unter allen Umständen vermieden werden, daß Quecksilber in die Umgebung gelangt. Aus diesem Grunde und wegen der relativ hohen Anzahl von Prozeßschritten (4) werden diesem Prozeß heute keine großen Chancen eingeräumt.

Ähnliches ist zu dem Zink-Selen-Prozeß zu sagen. Hier werden ca. 100 t des hochtoxischen Selenwasserstoffs verwendet, sowie ca. 800 t des sehr selten vorkommenden Selens (siehe auch Kap. 5.2.6). Somit werden auch diesem Prozeß heute keine großen Chancen eingeräumt.

Der allgemeine Kriterienkatalog bietet schon die Möglichkeit einer Vorabbewertung von Kreisprozessen, wobei alle Prozesse mit extremen Bedingungen schon ausgefiltert werden können.

### 6.1 Vergleich von Energieumwandlungsverfahren aufgrund der Energiebindung

Von H. Barnert wurde nachgewiesen, daß thermochemische Kreisprozesse theoretisch um den Faktor 100 und praktisch um den Faktor 10 besser gekoppelt sind /Ba2/. Beide Arten von Energieumwandlungsverfahren beruhen auf dem gemeinsamen Prinzip, daß ein oder mehrere Stoffe (Kreismittel genannt) im Kreise geführt werden und dabei Energie aufnehmen und wieder abgeben. Bei den thermomechanischen Kreisprozessen werden vielfach nur die phy-

sikalischen Zustände des Kreisprozeßmittels verändert (Druck und Temperatur bei der He-Turbine und zusätzlich der Aggregatzustand des Kreismittels Wasser bei der Dampfturbine).

Bei dem thermochemischen Kreisprozeß wird das Kreismittel zudem noch aufgrund von chemischen Reaktionen verändert. Es entstehen zwischenzeitlich neue chemische Verbindungen, die durch eine oder mehrere weitere chemische Reaktionen wieder in die Ursprungstoffe zurückgeführt werden.

Dies bedeutet, daß in beiden Fällen das Kreismittel Energie transportiert. Hier empfiehlt sich die Einführung des Begriffs "Energiebindung" die angibt, wieviel  $MWH_2$ -Energie mit einem Molenstrom von 1 kmol/s erzeugt werden kann und somit dem Kehrwert des leistungsbezogenen Arbeitsmittelflusses entspricht. Im strengen Sinne müßte demzufolge beim Turbinenprozeß die Masse des Turbinenläufers mitgerechnet werden, da nur bei drehender Turbine Leistung abgenommen werden kann.

Die Tab. 6.1.1 zeigt die Werte der produktbezogenen Molenströme bzw. der Energiebindung für die charakteristischen Stoffe bei verschiedenen Wasserspaltverfahren. Abgesehen von Extremwerten bei dem HJ-Prozeß und Li/LiH-Prozeß liegt die Energiebindung in der Größenordnung von 100 bis 300 MW pro kmol/s. Bei der Kohlevergasung liegen diese Werte in dem Bereich von 200 bis 900 MW pro kmol/s (bezogen auf HHV von  $CH_4$ ) und sind als günstig anzusehen. Demzufolge ist hier die Energiebindung der einzelnen Stoffe größer.

Die Tab. 6.1.2 zeigt die Werte der Energiebindung für den größten Gesamtstrom in jedem Verfahren. Hierbei handelt es sich um Stoffgemische, da keine 100 %igen Umsätze zu erzielen sind. Mit Ausnahme der Prozesse HJ sowie Li/LiH ergeben sich hier Werte in der Größenordnung von 20 bis 70 MW pro kmol/s. Diese Werte sind vergleichbar mit denen der Kohlevergasungsverfahren.

Zum Vergleich zu bereits bekannten technischen Verfahren sind die Werte der Energiebindung des Kreismittels bei verschiedenen

PROZESS	STOFF	STROM Nr.	N/N <sub>Prod.</sub>	P/N MW KNOL./s
SCHWEFELSÄURE-HYBRIDPROZESS	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	1.01	285.7
	H <sub>2</sub> O	10	2.83	101.0
	SO <sub>2</sub>	10	1.10	256.4
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4	0.95	303.0
	HBr	3	1.98	147.1
BROMWASSERSTOFF-HYBRIDPROZESS	Br <sub>2</sub>	2	1.00	285.7
	H <sub>2</sub> O	6	3.37	588.2
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1.00	285.7
SCHWEFELSÄURE-JOD PROZESS	HJ	13	2.08	137.0
	J <sub>2</sub>	8	7.56	37.9
	SO <sub>2</sub>	2	1.00	285.7
	H <sub>2</sub> O	6	10.77	26.5
	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	8	1.02	277.8
	CuO	9	1.02	277.8
KUPFERSULFAT-HYBRIDPROZESS	SO <sub>3</sub>	11	0.23	1250.0
	SO <sub>2</sub>	5	1.00	287.7
	H <sub>2</sub> O	3	6.11	46.7
	LiH	6	16.42	17.4
LITHIUM-HYBRIDPROZESS	Li	5	2.00	144.9

PROZESS	STOFF	STROM Nr.	N/N <sub>Prod.</sub>	P/N MW KNOL./s
SCHWEFELSÄURE-METHANOL PROZESS	CO	4	0.58	500.0
	CH <sub>3</sub> OH	10	0.99	285.7
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11	1.00	285.7
	CH <sub>4</sub>	14	1.00	285.7
	SO <sub>2</sub>	16	2.20	131.6
ZINK-SELEN PROZESS	H <sub>2</sub> O	16	2.11	137.0
	ZnSe	5	1.02	277.8
	ZnSO <sub>4</sub>	6	1.02	277.8
	ZnCl <sub>2</sub>	8	1.02	277.8
	H <sub>2</sub> Se	11	1.02	277.8
HYDRIERENDE KOHLEVERGASUNG	ZnO	3	2.03	142.8
	HCL	7	2.65	108.7
	SO <sub>2</sub>	16	0.87	333.3
	Se	2	1.52	188.7
	CH <sub>4</sub>	3	1.86	476.2
WASSERDAMPF-KOHLEVERGASUNG	CO <sub>2</sub>	10	0.83	1111.1
	H <sub>2</sub> O	11	3.40	263.2
	C	1	3.10	285.7
	CO	6	0.34	2500.0
	CO <sub>2</sub>	3	0.97	909.1
	CH <sub>4</sub>	8	0.94	909.1
	H <sub>2</sub> O	2	4.20	212.8

Tab. 6.1.1: Produktbezogene Stoffmolenströme und Energiebindungen bei verschiedenen Wasserspaltverfahren und Kohlevergasungsverfahren  
Die mit "Nr." gekennzeichnete Spalte bezeichnet die Nummer der Ströme der Verfahrensbilder von Kap. 5.2

PROZESS	STROM Nr.	ZUSAMMENSETZUNG	P/N MW KMOL/S
SCHWEFELSÄURE-HYBRIDPROZESS	10	H <sub>2</sub> O / SO <sub>2</sub> / O <sub>2</sub>	64,5
BROMWASSERSTOFF-HYBRIDPROZESS	6	H <sub>2</sub> O / HBr / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / Br <sub>2</sub>	77,5
SCHWEFELSÄURE-JOD PROZESS	6	H <sub>2</sub> O / J <sub>2</sub> / HJ / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14,0
KUPFERSULFAT-HYBRIDPROZESS	3	H <sub>2</sub> O / SO <sub>2</sub>	46,1
SCHWEFELSÄURE-METHANOL PROZESS	4	H <sub>2</sub> / CO / CH <sub>4</sub> / CO <sub>2</sub>	54,1
ZINK-SELEN PROZESS	7	ZnSO <sub>4</sub> / HCL	54,9
LITHIUM-HYBRIDPROZESS	5	Li / LiH	17,5
HYDRIERENDE KOHLEVERGASUNG	1	KOHLE *	78,1
WASSERDAMPF-KOHLEVERGASUNG	3	ROHGAS	129,9

\* ENTSPRICHT DEN IM PROZESS EINTRETENDEN KOHLESTROM

Tab. 6.1.2: Energiebindungen der Gesamtmolenströme bei verschiedenen Wasserspaltverfahren und Kohlevergasungsverfahren.

Die mit "Nr." gekennzeichnete Spalte bezeichnet die Nummer der Ströme der Verfahrensfließbilder von Kap. 5.2

VERFAHREN		LEIST- UNG MW <sub>th</sub>	STOFF	$\frac{P/\dot{N}}{MW}$ KMOL/S	LITERATUR
COREDURCHSÄTZE (BEZOGEN AUF DIE THERMISCHE REAKTORLEISTUNG)					
AVR		46	He	12.2	/AVR/
THTR 300		750	He	10.2	/BBC/, /HAR/
HTR 3000		3000	He	13.5	/PNP/
DRUCKWASSERREAKTOR		3587	H <sub>2</sub> O	3.4	/SIE/
SNR 300	PRIMÄR	771	Na	5.0	/INT/
	SEKUNDÄR		Na	5.4	
TURBINENDURCHSÄTZE (BEZOGEN AUF DIE TURBINENWELLENLEISTUNG)					
HFISSDAMPFTURBINEN			H <sub>2</sub> O	18.2 - 25.0	/DIB/
SATTDAMPFTURBINEN			H <sub>2</sub> O	11.8 - 12.8	/DIB/
HELIUMTURBINEN			He	2.5 - 4.8	/BA2/
HHT 1000 - HELIUMTURBINE			He	3.2	/HHT/

Tab. 6.1.3: Energiebindung bei verschiedenen Energieumwandlungsverfahren

Kernreaktortypen sowie Turbinentypen in Tab. 6.1.3 dargestellt. Die Energiebindung liegt hier, abgesehen von Extremwerten, in der Größenordnung von 5 bis 15 MW pro kmol/s. Dies bedeutet eine etwa 5 mal höhere Energiebindung der Kreismittel bei den thermochemischen Verfahren zur Wasserspaltung.

Folgerung:

Die Energiebindung der eingesetzten Kreismittel ist bei thermochemischen Energieumwandlungsverfahren im Durchschnitt 5 mal größer als bei thermomechanischen Energieumwandlungsverfahren. Dies bedeutet, daß die Mengenströme bei gleicher Energieabgabe durchschnittlich um den Faktor 5 kleiner sind. Demzufolge dürften sich bei den Wasserspaltprozessen aufgrund der Größe der Mengenströme kaum Probleme ergeben.

6.2 Vergleich der charakteristischen Daten der verschiedenen Wasserspaltverfahren

Die verfahrenstechnischen Daten der einzelnen Reaktionen, die bei den Prozessen auftreten, sind in Tab. 6.2.1 dargestellt, sowie die Anzahl und Art der Produkttrennungen sind angegeben /Krö/. Alle Prozesse, bis auf den Lithium-Hybrid-Prozeß enthalten eine oder mehrere Tieftemperaturtrennungen (TT) zur Separierung von Gasen mit niedrigem Siedepunkt. Diese Art der Trennung sollte jedoch nach Möglichkeit aufgrund des meist hohen Energieverbrauchs vermieden werden.

In der Tabelle sind nur die quantitativen Trennungen aufgeführt (keine Reinigungen), die bei allen Prozessen erforderlich sind. Ebenso fehlen die Trennungen, die während der Reaktion (von selbst) erfolgen.

Bei dieser Betrachtung treten die Unterschiede zwischen den HJ- und HBr-Prozessen hervor (5 Trennungen beim HBr-Prozeß gegenüber 8 Trennungen beim HJ-Prozeß). Der Vorteil der einfachen Trennung der beiden unmischbaren Produktphasen (HJ und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) durch

		REAKTION	T	P	UM- SATZ	APPARAT	PRODUKTTRENNUNGEN	
			°K	bar	%		Zahl	BESONDERHEITEN
PROZESSE DER SCHWEFELSAURE - FAMILIE	HYBRID - PROZESS	$\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$	360	26	50	ELEKTROLYSEZELLE	1	SO <sub>2</sub> AUSGASEN
		$\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	700	4,5	100	PLATTENWÄRME- TAUSCHER	-	
		$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1144	3,5	75	SPALTOFEN	3	1 TT-TRENNUNG
	METHANOL - PROZESS	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_4$	572	51	100	FÜLLKÖRPER- SÄULE	-	
		$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	1103	27,6	67	SPALTOFEN	2	1 TT-TRENNUNG
		$\text{CO} + 2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	513	106	*76 2,5	4-STUFIGE FÜLL- KÖRPERSÄULE	1	
		$\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1144	3,5	79	s. WESTINGHOUSE	3	1 TT-TRENNUNG
	BROM - HYBRID PROZESS	$\text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HBr}$	370	1	100	FÜLLKÖRPER- SÄULEN	1	DESTILLATION VON H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		$2 \text{HBr} \longrightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2$	380	1	8,9	ELEKTROLYSEZELLE	1	ABSORPTION, DESTILLATION
		$\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1073	1	65	s. WESTINGHOUSE	3	1 TT-TRENNUNG
	JOD - PROZESS	$\text{J}_2 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HJ}$	400	2,5	12	KOLLENE MIT EINBAUTEN	4	EXTRAKTIV- DESTILLATION
		$2 \text{HJ} \longrightarrow \text{J}_2 + \text{H}_2$	520	1,8	*17	SPALTOFEN	2	1 TT-TRENNUNG
		$\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1144	2	73,5	s. WESTINGHOUSE	2	-
	METALLOXID - METALLSULFAT PROZESSE	ZINK - SELEN - PROZESS	$\text{Se} + \text{SO}_2 + 2 \text{ZnO} \longrightarrow \text{ZnSe} + \text{ZnSO}_4$	800	5	100	REAKTOR MIT KÜHLROHREN	3
$\text{H}_2\text{Se} \longrightarrow \text{Se} + \text{H}_2$			750	5,4	60	SPALTOFEN	1	TT-TRENNUNG
$\text{ZnSe} + 2 \text{HCL} \longrightarrow \text{ZnCL}_2 + \text{H}_2\text{Se}$			350	2	100	FÜLLKÖRPERSÄULE	2	KRISTALLISATION
$\text{ZnCL}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ZnO} + \text{HCL}$			900	1,2	10	SPRÜHTURM	1	FILTER
$\text{ZnSO}_4 \longrightarrow \text{ZnO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$			1160 1200	1 2,5	86 77	ROHRBÜNDEL- SPALTOFEN	3	1 TT-TRENNUNG
KUPFERSULFAT - PROZESS		$\text{CuO} + \text{SO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	298	30	100	ELEKTROLYSEZELLE	1	ELEKTROLYT- AUFBEREITUNG
		$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$	375	1	100	DREHROHROFEN	-	
		$\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$	425	5	100	DREHROHROFEN	-	
		$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	525	5	100	DREHROHROFEN	-	
		$\text{CuSO}_4 \longrightarrow \text{CuO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	1000 1300	0,09	77 91	FESTBETTREAKTOR SPALTOFEN	1 1	ZYKLON TT-TRENNUNG
LITHIUM- HYBRID- PROZESS		$2 \text{Li} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{LiH} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	670	5	100	ELEKTROLYSEZELLE	-	
		$2 \text{LiH} \longrightarrow 2 \text{Li} + \text{H}_2$	1170	4	12	ROHRBÜNDEL- WÄRMETAUSCHER	1	FEST/FLÜSSIG
KOHLEVERGASUNG	HYDRIEREND	$2 \text{C} + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2$	1060	41	100	WIRBELSCHICHT- GASGENERATOR	3	ASCHENABSCHIEDER CO <sub>2</sub> WÄSCHE
		$\text{CO} + 3 \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	1110 470	37 30	99	FÜLLKÖRPERSÄULEN	1	
	WASSERDAMPF	$2 \text{C} + 4 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{CH}_4$	1123	80	64	GASGENERATOR	1	FEST/GAS
		$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	1183	44.	63	RÖHRENSPALTOFEN	2	DREISTUFIGE TT-TRENNUNG

\* GLEICHGEWICHTSZUSTAND

Tab. 6.2.1: Verfahrenstechnische Daten der Reaktionen



Schwerkraftabscheidung wird durch die aufwendige Extraktivdestillation zur Trennung des  $\text{HJ}/\text{H}_2\text{O}$  Gemisches aufgewogen. Beim HBr-Prozeß braucht das Gemisch aus HBr und  $\text{H}_2\text{O}$  nicht abgetrennt zu werden, da die HBr-Spaltung elektrolytisch erfolgt.

Die Feststoffabtrennungen (Lithium-Prozeß bzw. Kupfersulfat-Prozeß) sind relativ unproblematisch. Demgegenüber ist die Trennung zweier fester Phasen wesentlich schwieriger, wodurch beim Zink-Selen-Prozeß eine Zwischenreaktion erforderlich wird. Die Trennung von Zinkselenid und -sulfat erfolgt über die Bildung des wasserlöslichen Zinksulfathydrats. Dazu sind erforderlich: Ein Reaktor zur Hydratbildung und -lösung; Abtrennung des festen Selenids aus den flüssigen Phasen; Ausfällen des Hydrats durch Erhitzen; Dehydration.

- Dies zeigt, daß aufwendige Trennvorgänge problematisch sein können. Es sollte aus diesem Grunde die Betrachtung der notwendigen Trennverfahren bei neuen Prozessen nicht vernachlässigt werden.

Bei den chemischen Reaktionen treten nicht selten Umsätze von nur 50 % oder weniger auf. Dies bedeutet, daß die Produkte von den Edukten getrennt und die Edukte wieder zurückgeführt werden müssen. Hier können große Mengenströme notwendig werden, um die geforderten Umsätze zu erzielen (z. B. in der Hydrolyse des Zink-Selen-Prozesses mit ca.  $5 \cdot 10^6$  kg/sec Zinkchlorid). In der Tabelle 6.2.2 sind für jeden Prozeß die jeweils größten Mengenströme (meist hervorgerufen durch Recyclierung) charakteristischer Verbindungen angegeben.

Um einen Vergleich zur Kohlevergasung zu ermöglichen, sind die Massen- bzw. Mengenströme auf den Ausgangsstrom  $\text{H}_2$  bzw.  $\text{CH}_4$  normiert. Es treten zwar bei den einzelnen Prozessen stellenweise sehr große Mengenströme auf, jedoch im Vergleich zu bereits verwirklichteten Einzelschritten (Methanolsynthese) dürften in dieser Richtung keine großen Probleme auftreten.

PROZESS	HAUPTBESTANDTEIL		M/NH <sub>2</sub>	N/NH <sub>2</sub>	DRUCK BAR	TEMP. °K	PHASE	BEMERKUNGEN
	WT%	STOFF						
SCHWEFELSÄURE- HYBRID-PROZESS	73,3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	66,8	2,9	6	361	LIG	ZUR ABSORPTION
	66,3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	729	33	26	347	LIG	ANOLYTH-RECYCLE
SCHWEFELSÄURE- METHANOL-PROZESS	80/20	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	61,3	2,4	52	573	LIG	ZUR KONZENTRATION
	80/20	CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O	19,9	1,4	52	311	LIG	ZUR HAUPTREAKTION
	69/26 AT%	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	3.260	890	106	513	GAS	SYNTHEGAS- RECYCLE
BROMWASSERSTOFF- HYBRID-PROZESS	69,5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65,3	2,8	1	348	LIG	ZUR DESTILLATION
	82	HBr	97,2	2,2	1	313	GAS	ZUR BROMABTRENNUNG
	69,5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.314	97,4	1	348	LIG	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> KONZENTRA- TIONSRECYCLE
SCHWEFELSÄURE- JOD-PROZESS	54,7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	88,9	5,5	1	400	LIG	ZUR KONZENTRATION
	80,6	J <sub>2</sub>	1.177	20,4	1,8	363	LIG	ZUR JODABTRENNUNG
	100	HJ	650	10,3	-	-	LIG	SPALTOFENRECYCLE
ZINK-SELEN-PROZESS	47/42/ 11	ZnSO <sub>4</sub> /ZnSe/ Se	174	2,5	2,5	525	SOL LIG	ZUR TRENNUNG
	68	HCL	71,4	5,2	1	400	GAS	VON HYDROLYSE
	100	ZnCl <sub>2</sub>	686	10,2	1	900	LIG	HYDROLYSERECYCLE
KUPFERSULFATPROZESS	100	CuSO <sub>4</sub>	86,9	1	94·10 <sup>-3</sup>	1.000	SOL	ZUR SPALTUNG
LITHIUM-HYBRIDPROZESS	89,2	LiH	94,2	16,4	4	933	LIG	ZUR TRENNUNG
WASSERDAMPF- KOHLEVERGASUNG	72	C	2,4	4,5	40	1.060	SOL	STEINKOHL
	100	H <sub>2</sub> O	4,7	4,2	40	1.060	GAS	ZUM VERGASER
HYDRIERENDE KOHLEVERGASUNG	26,3	C	8,5	11,4	80	1.120	SOL	BRAUNKOHL
	91 AT%	H <sub>2</sub>	1,6	6,8	80	1.120	GAS	HYDRIERGAS

Tab. 6.2.2: Auswahl von produktbezogenen Extremwerten der Massen- und Mengenströme bei verschiedenen Verfahren.

### 6.2.1 Vergleich der Prozesse aufgrund verfahrenstechnischer Kenngrößen

Das Hauptkriterium zum Vergleich von Energieumwandlungsprozessen ist der energetische Wirkungsgrad, da dieser (neben den Kapitalkosten) über die Brennstoffkosten die Wirtschaftlichkeit des Prozesses mitbestimmt. Dabei muß berücksichtigt werden, ob der Wirkungsgrad aufgrund von theoretischen Ergebnissen oder aufgrund von labormäßig getesteten Einzelschritten angegeben ist. Aufgrund des unterschiedlichen Entwicklungsstadiums der Prozesse ist ein direkter Vergleich der Wirkungsgrade nur bedingt möglich. Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß ein großer Wirkungsgrad meist nicht gleichbedeutend ist mit hoher Wirtschaftlichkeit. Bei den existierenden Anlagen zur Stromerzeugung wird der Wirkungsgrad so eingestellt, daß die Kosten ein Minimum aufweisen.

Der Wirkungsgrad bei dem HJ- und HBr-Prozeß wurde mit 45 % angenommen, da Schätzwerte zwischen 41 und 47 % angegeben sind. Beim Zink-Selen-Prozeß wurde aufgrund einer Nachrechnung der Wirkungsgrad um ca. 1 % nach unten korrigiert. Beim Lithium-Prozeß sowie beim Kupfersulfat-Prozeß ist wegen des geringen Detaillierungsgrades der Prozeßauslegung mit Unsicherheiten zu rechnen.

Eine weitere verfahrenstechnische Kenngröße ist die Menge der im Prozeß eingesetzten Chemikalien. Sie erlaubt eine genaue Berechnung der Investitionskosten der Kreismittel sowie eine Beurteilung des Gefährdungspotentials z. B. bei toxischen oder explosiven Materialien. Hier liegt auch ein Nachteil der vielstufigen Kreisprozesse, da sie im Vergleich zu zweistufigen Prozessen mehr Kreismittel benötigen.

Die Tabelle 6.2.1.1 zeigt die toxischen Eigenschaften und die Weltjahresproduktion für verschiedene Kreismittel. Besondere Sicherheitsvorkehrungen sind bei allen Stoffen zu beachten, die toxisch sind. Bei den Prozessen HJ sowie Zink-Selen liegen die Kreismittelmengen (Anlageninput 3000 MW) in der Größen-

Substanz	Maximale Arbeitsplatz- Konzentration	Geruchs- schwelle	lebens- gefährliche Dosis	Welt- jahres- produktion		Bemerkungen
	ppm	ppm	ppm	t/a	Jahr	
SO <sub>2</sub>	5	2	500 über 5 min			toxisch
SO <sub>3</sub>	1 mg/m <sup>3</sup>	0,1				bei Nebelbildung
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,25		1,5 ml	10 <sup>8</sup>	72	
Br <sub>2</sub>	0,1	10 <sup>-3</sup>	60 - 1000	280.000	72	toxisch
HBr	5	2				toxisch durch Br <sub>2</sub> -Bildung
J <sub>2</sub> , HJ	0,1			12.500	76	Bildung von giftigen Verbindungen
ZnCl <sub>2</sub>	1 mg/m <sup>3</sup>		3 - 5 g			
Se	0,1 mg/m <sup>3</sup>			800- 1.000 (West)		
H <sub>2</sub> Se	0,05	0,3	0,3 über 4 h			bei über 1 ppm Konzentration Verschwinden des Geruchsinns
HCl	5	1				
CH <sub>3</sub> OH	200	5.900		10 <sup>7</sup>	77	
Li LiH				4.500 (West)	77	reagiert mit Kohlenstoff und Silikaten, Gefahr des Wasser- brandes; Transportmengen 10 kg

Tab. 6.2.1.1: Toxische Eigenschaften und Produktionsmengen einiger Verbindungen /Ull, Röm, KB, H/.

ordnung einer Weltjahresproduktion, wobei sich die Produktion bei steigender Nachfrage erweitern läßt.

Die Reaktionsvolumen geben Aufschluß über die zu erwartende Apparategröße, wobei angenommen werden kann, daß das äußere Apparatvolumen ca. doppelt so groß ist wie das Reaktionsvolumen /Krö/. Das Reaktionsvolumen von  $244 \cdot 10^3 \text{ m}^3$  beim Kupferoxid-Prozeß läßt sich durch Prozeßverbesserungen wahrscheinlich verkleinern. Der Wert von  $0,9 \cdot 10^3 \text{ m}^3$  beim Lithium-Prozeß muß eher als untere Abschätzung verstanden werden.

Die Tab. 6.2.1.2 zeigt die verfahrenstechnischen Kenngrößen

PROZESS	VERWEIL- ZEIT	REAKTIONS- VOLUMEN	MENGEN		WÄRME- BEDARF	H <sub>2</sub> -VOL.- STROM	GESAMTWIR- KUNGSGRAD
	MIN	10 <sup>3</sup> M <sup>3</sup>	MG	STOFF	MW <sub>th</sub>	M <sup>3</sup> /S	%
SCHWEFELSÄURE-HYBRID-PROZESS	55	6.1	3.200	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.345	118	45,2
SCHWEFELSÄURE-METHANOL PROZESS	145	12.4	800 400	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> OH	3.345	98	37,5
BROMWASSERSTOFF- HYBRID-PROZESS	128	29.6	3.100 3.600	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HBr	3.000	106	45.0
SCHWEFELSÄURE-JOD-PROZESS	310	28.1	4.200 11.300	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HJ	3.000	106	45.0
ZINK-SELEN-PROZESS	185	98.4	2.600 1.100 1.100 500	ZnSO <sub>4</sub> ZnO SE HCL	2.763	84	39.2
KUPFEROXID-KUPFERSULFAT- HYBRID-PROZESS	3.000	244	213 · 10 <sup>3</sup>	CuSO <sub>4</sub>	3.760	106	35.9
LITHIUM-HYBRID-PROZESS	24	0.9	600	LITHIUM	3.000	128	54.0

Tab. 6.2.1.2: Hauptdaten der untersuchten Kreisprozesse

der einzelnen Prozesse. Von keinem Wert kann angenommen werden, daß er jenseits des technisch Machbaren liegt. Die aufgeschlüsselten Verweilzeiten der einzelnen Apparate sind im Anhang C wiedergegeben.

### 6.3 Gegenüberstellung der Massen und Mengen der eingesetzten Reaktionsmittler im Vergleich zu anderen Energieumwandlungsverfahren

Eine weitere Vergleichsmöglichkeit der Wasserspaltverfahren untereinander sowie im Vergleich zu anderen Energieumwandlungsverfahren bieten die im Prozeß eingesetzten Massen und Mengen der Reaktionsmittler bzw. Kreismittel. In Tabelle 6.3.1 sind die in einer Wasserstoffanlage notwendigen Massen der Kreismittel für eine Wärme-Input-Leistung von 3000 MW dargestellt. Die Energie, die mit einem Kmol Kreismittel erzeugt werden kann, ist an-

PROZESS	STOFF	M* Mg	P/N kW <sub>H2</sub> /KMOL
SCHWEFELSÄURE-HYBRIDPROZESS	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.900	45,9
SCHWEFELSÄURE-METHANOL PROZESS	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	700	158,7
	CH <sub>3</sub> OH	350	103,1
BROMWASSERSTOFF-HYBRIDPROZESS	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.100	42,7
	HBr	3.600	30,4
SCHWEFELSÄURE-JOD PROZESS	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.200	31,5
	HJ	11.300	15,3
ZINK-SELEN PROZESS	ZnSO <sub>4</sub>	2.800	67,6
	ZnO	1.200	79,4
	Se	1.200	77,5
	HCL	550	78,1
KUPFERSULFAT-HYBRIDPROZESS	CuSO <sub>4</sub>	170.000	1,0
LITHIUM-HYBRIDPROZESS	Li	600	18,9

\* BEZOGEN AUF 3000 MW INPUT

Tab. 6.3.1: Massen und spezifische Energien der eingesetzten Reaktionsmittler verschiedener Wasserspaltprozesse

VERFAHREN		STOFF	M Mg	P/N kW <sub>el</sub> /KMOL	LITERATUR
AVR	PRIMÄR	He		588,2	/AVR/
THTR	PRIMÄR	He		666,7	/FI/
HTR 3000	PRIMÄR	He		357,1	/FI/
DRUCKWASSERREAKTOR (BIBLIS)	PRIMÄR	H <sub>2</sub> O	450,0	50,0	/BiB/
SNR 300	PRIMÄR	Na	547,8	13,7	/INT/
	SEKUNDÄR	Na	386,6	19,5	/INT/
HEISSDAMPFTURBINE	100 MW	H <sub>2</sub> O	300,0	6,0	/RWE/
	600 MW	H <sub>2</sub> O	700,0	15,4	/RWE/
SATTDAMPFTURBINE (BIBLIS)	1200 MW	H <sub>2</sub> O	800,0	27,0	/BiB/

Tab. 6.3.2: Massen und spezifische Energien der eingesetzten Reaktionsmittler bei verschiedenen Energieumwandlungsverfahren

gegeben. Mit Ausnahme des Extremwertes beim Kupferoxid-Prozeß liegen die Werte in der Größenordnung von 30 bis 100 KW pro Kmol Kreismittel. Die Tabelle 6.3.2 zeigt diese Werte für herkömmliche Energieumwandlungsverfahren. Abgesehen von den sehr günstigen Werten der verschiedenen Hochtemperaturreaktoren (AVR, THTR, HTR 3000) werden mit 1 kmol Kreismittel nur ca. 15 bis 50 kW pro kmol produziert. Hier liegt ein weiterer Vorteil der Wasserspaltprozesse gegenüber herkömmlichen Energieumwandlungsverfahren, da nur 2 bis 5 mal weniger Kreismittel eingesetzt zu werden braucht.

#### Folgerung:

Bei großen Anlagen zur Wasserstofferzeugung aus Wasser müssen zwar einige Tausend Tonnen Kreismittel eingesetzt werden, aber relativ zur abgegebenen Leistung liegen diese Werte niedriger als z. B. bei Turbinenprozessen oder Reaktordurchsätzen (Ausnahme HTR). Demzufolge dürften sich bei den Wasserspaltprozessen aufgrund der eingesetzten Massen bzw. Mengen kaum Probleme ergeben.

### 6.4 Betrachtung und Auslegung ausgewählter Apparate

Die Prozesse der Schwefelsäurefamilie bzw. die Metallsulfat-Prozesse haben als gemeinsamen Schritt die Schwefelsäure-Spaltung bzw. die Schwefeltrioxid-Spaltung. Diese läuft in vier Schritten ab:

1. Konzentration
2. Verdampfung
3. Spaltung
4. Trennung der Spaltgaskomponenten

Durch die Konzentration wird das Ballastwasser abgetrennt, um die nachgeschalteten Verfahrensschritte nicht unnötig zu belasten. Die weitere Aufkonzentrierung erfolgt durch Absorption von Schwefeltrioxid aus den Spaltgasen. Dies hat den Vorteil, daß gleichzeitig das Spaltgas von  $\text{SO}_3$  gereinigt wird.

Die Tabelle 6.4.1 zeigt die heute angewendeten Verfahren zur Schwefelsäure-Konzentration. Diese Verfahren arbeiten jedoch mit direkter Wärmeeinkopplung (außer Pauling-Verfahren, flammbeheizter Gußeisenkessel, Lebensdauer 2 bis 3 Jahre) in Form von Verbrennungsgasen und sind deshalb für die Schwefelsäure-Spaltung mit HTR-Wärme nicht relevant.

Verfahren	Konzentration wt%		° K	App. volumen m <sup>3</sup>	Kapazität		Bemerkungen
	$\alpha$	$\omega$			t/d	kg/s	
Pauling - Verfahren	68	96	605	5	14	0,16	2-3 Jahre Lebensdauer (Gußeisenkessel)
Kessler - Verfahren	70	93	520	5	24	0,28	Kanal aus säurefesten Steinen, mit Trennwänden zur Umlenkung der Feuerungsgase (Gegenstrom)
Drum - Konzentrator	38	96	530	k.A.	150	1,74	3 ausgemauerte Kessel, Feuerungsgase im Kreuzstrom
Gaillard - Verfahren	73	93		30	10	0,12	Sprühturm (Feuerungsgase, ca 1260°K)

Tab. 6.4.1: Industrielle Schwefelsäure-Konzentrationsverfahren

Das Hauptproblem liegt in der Korrosionsfestigkeit der Materialien. Weiterhin könnten sich aus den hohen Massendurchsätzen sowie aus der Wärmeeinkopplung Probleme ergeben. Da die Schwefelsäure-Spaltung bzw.  $\text{SO}_3$  Spaltung bei vielen Prozessen den Hauptteil darstellt, ist hier ein großangelegtes Experiment (Halbtechnische Anlage) zu empfehlen.

Die Tabelle 6.4.2 zeigt die Parameter der  $\text{SO}_3$ -Spaltung bei den verschiedenen Prozessen. Um einen Vergleich mit den Metallsulfat-Prozessen zu ermöglichen, sind die Konzentrationen jeweils auf Schwefelsäure bzw. -trioxid umgerechnet. Auffallend ist hier die große Reaktionszeit der Kupfersulfat-Spaltung. Hieraus resultiert auch die relativ große Kupfersulfatmenge von 213 000 Mg. Hinzu kommt noch der relativ hohe Temperaturbedarf von 1000 bis 1300 K, die zur Zeit mit einem HTR nur teilweise erreicht wird.

Die Tabelle 6.4.3 zeigt die charakteristischen Daten typischer Apparate, wobei die Verweilzeiten bei mehrphasigen Strömungen getrennt angegeben sind. Das Apparatvolumen wurde, falls in der Literatur nicht vorhanden, durch entsprechende Zuschläge geschätzt.



Prozess	Stoff	Eintritt			Austritt			Umsatzgrad %	Reaktionszeit s	Gleichgew.- umsatzgrad %
		wt%	°K	bar	wt%	°K	bar			
Schwefelsäure-Hybrid-Prozess	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SO <sub>3</sub>	100,0 81,6	700	3,8	26,5 21,6	1144	3,1	73,5	4 - 5	75,0
Schwefelsäure-Methanol-Prozess	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SO <sub>3</sub>	98,5 80,4	722	3,5	20,7 16,9	1144	2,8	79,0	4 - 5	79,0
Bromwasserstoff-Hybrid-Prozeß (Labor)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SO <sub>3</sub>	95,0 77,6	-	1	33,2 27,1	1073	1	65,0	1	72,0
Schwefelsäure-Jod-Prozess	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SO <sub>3</sub>	98,0 80,0	731	8,6	25,9 21,2	1144	5,2	73,5	4	73,5
Zink-Selen-Prozess	SO <sub>3</sub> , Luft	85,6	1000	1	11,9	1160	1	86,0	60	86,0
	SO <sub>3</sub>	100,0	1000	2,5	23,2	1200	2,2	76,8		81,5
Kupferoxid-Kupfersulfat-Prozess	SO <sub>3</sub> (CuSO <sub>4</sub> )	100,0	1000	0,09	22,8	1000	0,09	77,2	48 h	93,5
	SO <sub>3</sub>	22,8	1000	0,09	2,2	1300	0,09	90,6		97,8

Tab. 6.4.2: Parameter der Schwefeltrioxidspaltung

Bei den Apparaten zum Schwefelsäure-Hybrid-Prozeß wurde auf die Westinghouse-Auslegung zurückgegriffen /Fa1/.

Der Spaltofen (Steam reformer) des Schwefelsäure-Methanol-Prozesses besteht aus einem Katalysatorbett, das von 1000 heliumdurchströmten Rohren durchzogen ist. Der Spaltofen soll eine Wärmemenge von ca. 160 MW übertragen. Bei Zugrundelegung eines Wärmedurchgangskoeffizienten von  $0,4 \text{ kW/m}^2 \text{ K}$  (Schätzung aufgrund Westinghouse-Auslegungen) und einer Temperaturdifferenz von  $130^\circ \text{C}$  ergibt sich eine Austauschfläche von  $3100 \text{ m}^2$ . Mit einem Rohraußendurchmesser von 63,5 mm errechnet sich die Rohrlänge bei 1000 Rohren zu 15,5 m. Nach VDI-Wärmeatlas /VWä/ beträgt der Durchmesser des Rohrbündels 5 m und die Höhe, bei Berücksichtigung des Platzbedarfs der Helium- und Prozeßgas-Sammler, etwa 27 m.

Die Auslegung der Methanolsynthese (Füllkörpersäule) kann in Anlehnung an das ICI-Niederdruckverfahren /Ull/ mit einer Ver-

PROZESS	APPARAT	T	P	$\dot{Q}$	$\tau$	STOFF, ZUSTAND	$V_R$	L	V	AN-ZAHL	BEMERKUNGEN
		°K	BAR	MW	s		m <sup>3</sup>	m	m <sup>3</sup>		
SCHWEFELSÄURE-HYBRID	ELEKTROLYSE-ZELLE	366	26	-	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> LIQ	3,84	6,3	70	240	BESCHICHTETE KUNSTSTOFFEL.
	VERDAMPFER	700 755 He	4,5 4,5	1,58	125	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> LIQ/GAS	0,16	2,4	5,8	780	PLATTENWÄRMETAUSCHER
	SPALTOFEN	1144 1200 He	3,8 69	57,4	4 - 5	H <sub>2</sub> O, SO <sub>3</sub> GAS	100	18	260	15	KATALYSATOR-SCHÜTTUNG, HEIZUNG ÜBER HE-DURCHSTRÖMTE ROHRE
METHANOL-PROZESS	SPALTOFEN	1103 1200 He	35 68	161,3	46	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O GAS	260	27	550	8	
	FÜLLKÖRPER-SÄULE	533	100	-	0,3	SYNTHE-SE GAS	70	12	160	8	
	FÜLLKÖRPER-SÄULE	470	50	-	19 17	CH <sub>3</sub> OH LIQ CH <sub>4</sub> GAS	16	10	55	4	
	FÜLLKÖRPER-SÄULE	570	50	-	48 17	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> LIQ CH <sub>4</sub> GAS	38	10	100	8	SÄUREFESTE MAUERUNG
BROM-HYBRID-PROZESS	FÜLLKÖRPER-SÄULE	348	1	-	27 1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> LIQ BROM GAS	100	16	250	50	SÄUREFESTE MAUERUNG
JOD-PROZESS	ABSCHIEDER	368	1	-	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HJ	430	13	500	1	SÄUREFEST
ZINK-SELEN-PROZESS	REAKTOR	750	5	- 6,3	1200	ZnSe/SO <sub>2</sub> ZnSO <sub>4</sub> /SE	600	26	1060	100	ROHRBÜNDEL Z. KÜHLUNG
	FÜLLKÖRPER-SÄULE	360	2	-	300	ZnCl <sub>2</sub> LIQ H <sub>2</sub> Se GAS	90	18	200	4	BLASENREGIME
	SPRÜHTURM	900	1,2	-	2	ZnCl <sub>2</sub> LIQ H <sub>2</sub> O GAS	240	18	610	10	
KUPFER-SULFAT	SPALTOFEN	1073	94·10 <sup>-3</sup>	1,95	48 H	CuSO <sub>4</sub> SOL	270	60	300	700	FESTBETT, ROHRREAKTOR
LITHIUM-HYBRID	SPALTOFEN	1170	1	760	260	LiH/Li LIQ	125	10	300	15	ROHRBÜNDEL-HEIZUNG
WKV	GASGENERATOR	1060 1170 He	41 42	290	3000 20	KOHLE H <sub>2</sub> O GAS	860	34	1380	1	WIRBELBETT
HKV	RÖHRENSPALT-OFEN	1073 1170 He	44 39	115	5 - 6	CH <sub>4</sub> GAS H <sub>2</sub> O GAS	50	15	240	6	HELIUM UM DIE ROHRE

Tab. 6.4.3: Hauptauslegungsdaten ausgewählter Apparate

weilzeit von 0,4 sec und einer Raumzeitausbeute von 0,25 kg/sec Methanol je m<sup>3</sup> Katalysator erfolgen. Bei einer Gesamtproduktion von 140 kg/sec Methanol werden 560 m<sup>3</sup> Bettvolumen und ein Durchsatz von 1560 m<sup>3</sup>/sec Synthesegas benötigt. Trotz dieses hohen Durchsatzes kann dieser Teilschritt als Stand der Technik angesehen werden.

Die Auslegungsdaten für die Füllkörpersäulen wurde aufgrund der

geschätzten Werte, Höhe 8 m und Gasgeschwindigkeiten von 0,1 bzw. 0,4 m/sec berechnet, da reaktionskinetische Daten nicht vorliegen.

Beim Brom-Wasserstoff-Prozeß läuft die Hauptreaktion in Füllkörpersäulen ab. Das Gesamtvolumen wurde aus Laborversuchen hochgerechnet und die Außenabmessungen durch entsprechende Zuschläge für die säurefeste Ausmauerung bestimmt.

Beim Schwefelsäure-Jod-Prozeß wurde für den  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Abscheider eine Phasentrennzeit von 100 sec geschätzt. Daraus ergibt sich ein Behältervolumen von  $430 \text{ m}^3$ . Es wurde ferner ein Durchmesser-Längenverhältnis von 1:2 gewählt.

Beim Zink-Selen-Prozeß ergibt sich das Volumen des Reaktors aus der Reaktionszeit von 1200 sec. Die Anzahl der parallel geschalteten Reaktoren wurde zu 100 gewählt, um sinnvolle Abmessungen zu erhalten. Das Volumen der Füllkörpersäule wurde ebenfalls aus der Verweilzeit von 300 sec berechnet und das Durchmesser-Höhenverhältnis 1:5 gewählt. Beim Sprühturm wurde von einer Maximalgeschwindigkeit von 8 m/sec ausgegangen.

Beim Lithiumhydrid-Hybrid-Prozeß wurde der Lithiumhydrid-Spaltofen aufgrund einer geschätzten Leistungsdichte von  $3 \text{ MW/m}^3$  ausgelegt. Mit einem Wärmedurchgangskoeffizient von  $1 \text{ kW/m}^2\text{K}$  ergibt sich daraus eine mittlere Temperaturdifferenz der Medien von ca.  $40^\circ$ .

Bei den Apparaten zur Kohlevergasung wurde auf die PNP-Auslegung zurückgegriffen /PNP/.

In Tabelle 6.4.4 sind die Konstruktionsdaten einiger wärmeeinkoppelnder Apparate angegeben. Ein Vergleich der Apparatévolumen zeigt, daß der Verdampfer ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und der RSO ein relativ ungünstiges Verhältnis von Apparatévolumen und Reaktionsvolumen haben. Die sehr hohen Leistungsdichten beruhen demzufolge auf

PROZESS	APPARAT	HEIZROHR - DATEN					APPARATE - ABMESSUNGEN				WÄRMEÜBERTRAGUNGSDATEN		
		ZAHL	$\varnothing_A$	$\delta$	$V_A$	$A_Q$	$L_I$	$\varnothing_I$	$V_I$	$V_R$	$\kappa$	$\dot{Q}/V_I$	$A_Q/V_I$
		-	MM	MM	M <sup>3</sup>	M <sup>2</sup>	M	M	M <sup>3</sup>	M <sup>3</sup>	KW/M <sup>30</sup> K	KW/M <sup>3</sup>	1/M
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SPALTOFEN	1840	25,4	4	9,9	1566	10,7	3,7	112	102	0,36	510	14
	VERDAMPFER	50	-	19	1,1	56	1,3	-	2	0,16	0,59	790	28
CH <sub>3</sub> OH	SPALTOFEN	1000	63,5		50,0	3100	15,8	5,0	310	260	0,40	520	10
WKV	GASGEN.		42,0		42,0	4000	32,0	6,0	900	860	0,93	320	4,4
HKV	RSO	313	150	10	67,5	1560	12,2	3,2	98	50	0,39	1170	16

Tab. 6.4.4: Konstruktionsdaten einiger wärmeeinkoppelnder Apparate

dem guten Wärmeübergang sowie auf die relativ hohe Temperaturdifferenz.

Die hier aufgelisteten Apparate werden thermisch, mechanisch und auch chemisch teilweise hoch beansprucht. Hier liegen wieder die größten Probleme in der Wahl der Materialien. Auch hier sollte das Hauptaugenmerk auf der Entwicklung neuer Materialien (z. B. faserverstärkte Werkstoffe, keramische Beschichtungen) liegen.

## 6.5 Beiträge zur Verbesserung einiger Prozeßschritte

Die auftretenden Probleme bei den Prozessen beschränken sich vielfach auf das Gebiet der Materialtechnologie bei wärmeeinkoppelnden Apparaten. Es gibt zwar Materialien (z. B. keramische Materialien) für den Einsatz bei hohen Temperaturen und aggressiver Umgebung, jedoch die schlechte Wärmeleitfähigkeit spricht gegen deren Einsatz in wärmeeinkoppelnde Apparate.

Hier bietet sich vielfach (so auch bei der Schwefelsäure-Spaltung) die direkte Wärmeeinkopplung mit einem geeigneten Wärmeträger an, wie sie zur Zeit mit Hilfe von Rauchgasen schon praktiziert wird. Mit Hilfe des HTR könnte ein Wärmeträgerme-

dium erhitzt werden, welches dann anschließend direkt in den Reaktionsapparat geleitet wird. An dieses Medium sind folgende Anforderungen zu stellen:

1. Inertes Verhalten gegenüber den Reaktionsmitteln
2. Hohe spezifische Wärmekapazität
3. Leichte Trennung des Mediums von den Produkten.

Die Einsatzmöglichkeit von Luft als Wärmeträger wird im Joint Research Centre Ispra im Rahmen des sogenannten "CHRISTINA-Prozesses" (Prozeßvariante des Schwefelsäure-Hybrid-Prozesses) /JRC/ untersucht. Hier wird Luft mit 10 %  $\text{SO}_2$  zirkuliert. Zur Vermeidung von großen Trenneinheiten wird auf eine vollständige  $\text{SO}_2$ -Abscheidung verzichtet. Durch die geringe Aggressivität dieses Luft- $\text{SO}_2$ -Gemisches ist die direkte Aufheizung im Zwischenkreislauf möglich. Die Säureverdampfung kann wesentlich vereinfacht werden. Sie erfolgt im Gleichstrom in einem säurefest ausgemauerten Sprühlturm. Der Gasstrom wird anschließend von den heißen Spaltgasen aus dem  $\text{SO}_3$ -Spaltofen rekuperativ vorgewärmt und durch Helium auf Spalttemperatur gebracht.

Aufgrund des Wärmeangebots ergibt sich eine verfügbare Temperaturdifferenz von ca. 80 °C. Daraus errechnet sich ein Gasstrom von ca. 39 kmol je kmol zu spaltender Schwefelsäure.

Das Materialproblem bei der  $\text{SO}_3$ -Spaltung ist nicht so signifikant wie bei der Schwefelsäure-Verdampfung und -Zerlegung. Beschränkt man sich bei der direkten Wärmeinkopplung auf diese beiden Schritte, so verringert sich der Wärmeträgerstrom auf ca. 13 kmol je kmol Schwefelsäure (Tab. 6.5.1).

	Gas (Luft)			Feststoff (Glas, Porzellan)		
	$\bar{c}_p = 31,3 \text{ kJ/kmol } ^\circ\text{K}$			$c_F = 1,3 \text{ kJ/kg } ^\circ\text{K}$		
	$\dot{n}/\dot{n}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ $\Delta T=100[\text{K}]$	$\dot{n}/\dot{n}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$\Delta T[^\circ\text{K}]$	$\dot{m}/\dot{m}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ $T=100[\text{K}]$	$\dot{m}/\dot{m}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$\Delta T[^\circ\text{K}]$
Schwefelsäure-Verdampfung	16	4	400°	4	1,0	400°
Schwefelsäure-Zerlegung	32	9	350°	8	2,3	350°
Schwefeltrioxid-Spaltung	31	39	80°	7,6	9,5	80°

Tab. 6.5.1: Erforderliche Mengenströme bei direkter Wärmeeinkopplung

Als weitere Wärmeträgermedien bieten sich Feststoffe in Form von Glas, Porzellan oder Silikate an. Feststoffe haben den Vorteil, daß sie einfach von den Reaktionsgasen getrennt werden können. Die Wärmeübertragung kann in einer Wirbelschicht erfolgen, die sich durch einen guten Wärmeübergang auszeichnet.

Der Nachteil besteht jedoch darin, daß sich die Wärmeeinkopplung mit einem Feststoff in einer Flüssigkeit nicht gut eignet. Hier könnte eine Kombination mit folgendem verfahrenstechnischen Ablauf vorteilhaft sein:

Die Schwefelsäure-Verdampfung erfolgt mit einem Gasstrom von 4 kmol je kmol Schwefelsäure, so daß die Vergrößerung der Apparate technisch keine Probleme aufwirft.

Die Schwefelsäure-Spaltung erfolgt durch Wärmeeinkopplung mit einem Feststoff.

Alle Apparate können säurefest ausgemauert werden, da die Forderung Wärmeleitung entfällt.

Der hier gemachte Vorschlag müßte durch praktische Versuche überprüft werden, um optimale Auslegungsdaten zu erhalten.

Bei dem Kupfersulfat-Prozeß ist die lange Reaktionszeit von 48 h für die Kupfersulfat-Spaltung auffallend, wodurch wiederum der Einsatz großer Mengen notwendig ist. Die Laborversuche wurden allerdings mit Festbettreaktoren durchgeführt. Hier empfiehlt sich die Anwendung der Wirbelschichttechnik. Bei diesem Verfahren ist die Reaktionszeit proportional zur Partikelgröße. Hier könnten Reaktionszeiten im Minutenbereich erwartet werden (Zinksulfat-Spaltung ca. 3 min). Dies bedeutet eine Verbesserung der Reaktionszeit um den Faktor 500 bis 1000, wodurch sich ebenfalls die eingesetzten Mengen verringern würden. Auch hier müßte die tatsächliche Reaktionszeit durch praktische Versuche überprüft werden.

Somit läßt sich das Hauptproblem auf die notwendige Temperatur von 1000 bis 1300 K bei diesem Prozeß beschränken. Diese kann jedoch zur Zeit von einem HTR nur teilweise erreicht werden,

abgesehen von den Materialproblemen in diesem Temperaturbereich.

#### 6.6 Gedanken zur Verfügbarkeit und Auslastung eines Kernwasserstoffwerkes

Ein Kernwasserstoffwerk (KWW) ist anlagentechnisch eine Reihenschaltung von Kernreaktor und Chemiewerk. Die Verfügbarkeit einer solchen Gesamtanlage ist aber kleiner als die Verfügbarkeit der schlechtesten Einzelanlage /Le/, /Vet/. Demzufolge muß davon ausgegangen werden, daß die Verfügbarkeit des KWW kleiner ist als z. B. die der nuklearen Anlage.

Hier sollte überlegt werden, ob Teile der Anlage unabhängig voneinander betrieben werden können. So könnte bei Ausfall des Reaktors durch Zukaufen von Strom und bei ausreichenden Speichermöglichkeiten für  $\text{H}_2\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die  $\text{H}_2$ -Produktion zeitweise fortgesetzt werden. Allerdings müßte dann später bei verminderter  $\text{H}_2$ -Nachfrage und nachgeholter  $\text{O}_2$ -Produktion Strom ins Netz geliefert werden.

Der Vergleich zwischen einem Elektrizitätswerk (E-Werk) und einem KWW vor dem Hintergrund, daß beide Anlagen unerwartete Ausfälle haben könnten zeigt, daß dies bei einem KWW bedeutend unproblematischer ist. Ein Ausfall bei einem E-Werk muß durch Überkapazitäten im Verbundnetz aufgefangen werden. Deshalb müssen selbst in Spitzenzeiten noch genügend Überkapazitäten vorhanden sein.

Dies bedeutet, daß ständig Anlagen in Bereitschaft stehen bzw. nicht mit voller Last laufen. Dies hat natürlich einen vergrößernden Einfluß auf den Strompreis.

Hier liegt ein bedeutender Vorteil für ein KWW. Durch die Möglichkeit der Speicherung von Wasserstoff /Pe/ kann ein Ausfall eines KWW leicht überbrückt werden. Dies bedeutet, daß die Gesamtkapazität auf den durchschnittlichen Jahresbedarf ausgelegt

werden kann. Es brauchen keine großen Überkapazitäten vorhanden zu sein, was sich günstig auf den Wasserstoffpreis auswirkt.

Dieser allgemeine Vergleich eines KWW und eines E-Werkes vor dem Hintergrund der Auslastung hat gezeigt, daß bei einem KWW-Verbundnetz keine großen Überkapazitäten vorhanden zu sein brauchen. Dies ist ein entscheidender Vorteil von Wasserstoff gegenüber dem elektrischen Strom, begründet durch die leichtere Speicherbarkeit von  $H_2$ .



## 7. BETRACHTUNG DER WERKSTOFFTECHNOLOGIE

Durch die Diskussion thermochemischer Kreisprozesse zur Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser treten neuartige Problemstellungen aus dem Gebiet der Werkstofftechnologie auf, die im wesentlichen in der Komplexität der Materialanforderungen begründet sind. Diese Forderungen sind:

1. Korrosionsbeständigkeit
2. Hochtemperaturbeständigkeit
3. Gute Wärmeleitfähigkeit

Die hier angeführten Forderungen können einzeln betrachtet erfüllt werden, und die entsprechenden Materialien stehen zur Verfügung. Die Forderung 1. ist offensichtlich schwer erfüllbar, da eine hohe Reaktionsfreudigkeit unter den einzelnen Kreisprozeßmitteln gefordert wird, jedoch keine Reaktion der Kreismittel mit den Strukturmaterialien zugelassen werden darf. Aber auch für diese Forderung stehen Materialien zur Verfügung /DEC/, /Nor/, /HJP/, /Bac/, Due/.

Die Tabelle 7.1 zeigt einige rostfreie Spezialstähle mit ihren Hauptanwendungsgebieten.

BEZEICHNUNG (NACH DIN 17006)	EINSATZGEBIETE
X2CrNiMo 19 14	NICHTOXIDIERENDE SÄUREN, MEERWASSER
X5CrNiMoNb 17 14	ESSIGSÄURE
X3CrNiMoN 17 14	CHEM. TANKER, MEERWASSER, TEXTILINDUSTRIE
X2CrNiMo 17 14	HARNSTOFFANLAGEN
X2CrNiMoN 25 22	HARNSTOFFANLAGEN
X1CrNi 25 21	SALPETERSÄURE, WIEDERAUFBEREITUNG, KERNBRENNSTOFFE
X1CrNiMoCu 20 25 5	SCHWEFEL- UND PHOSPHORSÄURE
X1CrNiMoCuN 20 18 6	MEERWASSER
X2CrNiMoN 25 6	SPANNUNGSRISSKORROSIONSGEFÄHRDETE BEREICHE
X3CrNiMo 16 5	TURBINEN, LEICHT KORROSIVE MEDIEN

Tab. 7.1: Einsatzgebiete von Spezialstählen /HJP/

Die Korrosionsrate dieser Spezialstähle ist bei Raumtemperatur äußerst gering, bzw. es tritt keine Korrosion ein. Bei steigender Temperatur nimmt die Korrosion meist stark zu, insbesondere bei Temperaturen von mehr als 100 °C. Der Spezialstahl mit der DIN-Bezeichnung X1CrNiMoCu20 25 5 ist bis zu Temperaturen von ca. 70 °C gegenüber Schwefelsäure stabil und weist bei höheren Temperaturen Korrosionserscheinungen auf.

Die weiteren Forderungen nach Hochtemperaturbeständigkeit sowie guter Wärmeleitfähigkeit werden ebenfalls von einer ganzen Reihe von Materialien erfüllt. Für Temperaturen bis zu 600 °C können vergütete 12 %ige Cr-Stähle mit Zusätzen von Mo und V verwendet werden. Für noch höhere Temperaturbereiche (bis 1000 °C) werden meist Co-Legierungen, Ni-Legierungen sowie hochwarmfeste Metalle verwendet /KNT/.

Dies zeigt, daß Materialien, die den Einzelanforderungen genügen, zur Verfügung stehen, jedoch treten Probleme auf, falls mehrere Forderungen erfüllt werden müssen. Dies gilt besonders für korrosionsbeständige Materialien im hohen Temperaturbereich. Hinzu kommt noch, daß meist aus wirtschaftlichen Gründen eine lange Standzeit der Materialien gefordert werden muß.

### 7.1 Materialprobleme bei der Schwefelsäurespaltung

Viele Prozesse zur Wasserspaltung basieren auf der thermochemischen Zersetzung der Schwefelsäure (Prozesse der sogenannten Schwefelsäurefamilie). Hier müssen Wärmetauschermaterialien zum Einsatz kommen, die korrosionsstabil gegenüber kochender Schwefelsäure sind. In diesem Zusammenhang gilt der Schwefelsäure-Verdampfer als kritisches Anlagenteil. Von R.F. Miller wurden die Korrosionsraten verschiedener Materialien in kochender Schwefelsäure gemessen /MTW/.

Dies bedeutet, daß für niedrige Schwefelsäure-Konzentrationen Materialien zur Verfügung stehen, die noch eine annehmbare Kor-

MATERIAL	KORROSIONSRATE MM/A		
	220 °C		250 °C
	5 WT% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25 WT% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25 WT% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
GOLD	0.01		0.05
PLATIN	0.01	0.01	0.01
TANTAL			0.01
SILBER	0.05	0.18	0.51
KUPFER	0.25	17.8	38.1
NICKEL	20.2		
BLEI	5.58		

Tab. 7.1.1: Korrosionsraten verschiedener Materialien

rosionsrate aufweisen. Dies gilt auch für höhere Schwefelsäurekonzentrationen, wo Gold, Platin und Tantal ebenfalls relativ stabil sind /Ham/.

Bei einer praktisch durchgeführten Schwefelsäureverdampfung tritt jedoch ein Gemisch aus SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O auf, welches aggressiver als Schwefelsäure eingestuft wird. Der Grund hierfür liegt darin, daß die Sulfit- bzw. Sulfatbildung schneller abläuft als die reine Oxidation /CP/.

Hieraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die Materialien Gold, Platin, Tantal sowie Glas einsatzfähig für den Schritt der thermischen Schwefelsäurespaltung sind. Dagegen sprechen jedoch die hohen Materialpreise von Gold (45 000 DM/kg, November 1980), Platin (49 000 DM/kg, November 1980) und Tantal (zum Vergleich: Edelstahl 60 DM/kg). Die Verwendung von Glas ist aufgrund der Zerbrechlichkeit und der schlechten Wärmeleitfähigkeit auf den Laboreinsatz beschränkt.

## 7.2 Vorschläge zur Lösung der Materialprobleme

Aufgrund der Probleme, die sich bei der Verwendung von Metallen in Verbindung mit kochender Schwefelsäure ergeben, sind keramische Materialien in den Mittelpunkt der Diskussion gerückt. Dies gilt besonders für Silizium und dessen Verbindungen. Erste Ver-

suche mit SiC (Versuchsdauer 1121 h);  $\text{Si}_3\text{-N}_4$  (1121 h); Si (592 h) und  $\text{CrSi}_2$  (1121 h) in Verbindung mit 97 %iger Schwefelsäure und  $400^\circ\text{C}$  ließen keine Korrosionserscheinungen erkennen /K3/. Dies bedeutet schon einen großen Vorteil gegenüber den metallischen Materialien. Der Nachteil liegt in der aufwendigen Fabrikation sowie in der schlechteren Wärmeleitfähigkeit. Dadurch ist der Einsatz von ausschließlich keramischen Materialien für Wärmetauscher eingeschränkt. Eine Entschärfung dieses Problems könnten metallische Werkstoffe mit keramischen Beschichtungen bieten.

Erste Versuche mit Inconel 600 und Incaloy 800 mit einer jeweils 0,4 mm starken  $\text{CrSi}_2$ -Schicht bei 97 %iger Schwefelsäure und  $400^\circ\text{C}$  zeigten, daß die Beschichtungen von der Säure nicht angegriffen wurden /K4/. Nach einer Versuchsdauer von 240 h ergaben sich Gewichtsverluste der Proben in der Größenordnung von 1 % bei Inconel 600 und 0,1 % bei Incaloy 800 (Probengewicht 3,6 g bzw. 3 g). Es liegt die Vermutung nahe, daß sich durch eine Verstärkung der keramischen Umhüllung die Gewichtsverluste reduzieren lassen /K4/.

Diese Laborversuche haben gezeigt, daß es korrosionsbeständige Materialien für den Einsatz bei der Schwefelsäure-Verdampfung mit anschließender -Spaltung gibt. Die Problemzonen liegen hier bei der wirtschaftlichen und großindustriellen Herstellung dieser keramisch umhüllten Materialien.

Eine weitere Entschärfung des Materialproblems, besonders bei der Schwefelsäure-Spaltung, könnte die direkte Wärmeeinkopplung bieten (s. Kap. 6.5). Da dabei keine Wärmeleitung der Strukturmaterialien notwendig ist, könnte auf eine säurefeste Ausmauerung zurückgegriffen werden, die als Stand der Technik zu bezeichnen ist.

## 8. KOSTEN UND WIRTSCHAFTLICHKEIT VON WASSERSTOFF ALS ENERGIE-TRÄGER

Eine der wichtigsten Fragestellungen ist die nach den Kosten bzw. der Wirtschaftlichkeit der Prozesse zur Herstellung von Wasserstoff aus Wasser. Die Markteinführung des Energieträgers Wasserstoff ist im wesentlichen von diesen Faktoren abhängig. Bei der Vorkalkulation des Herstellungspreises besteht die Schwierigkeit, daß vielfach die Kosten von chemischen Apparaten zu ermitteln sind, die großtechnisch noch nicht im Einsatz sind bzw. erst entwickelt werden müssen. Aus diesem Grunde werden viele Apparatkosten mit Hilfe von Hochrechnungen bestimmt /Wil/, /Mil/, /Lan/. Es muß deshalb angenommen werden, daß die Investitionskostenabschätzungen für neue Verfahren bzw. Apparate zur Wasserstofferzeugung einen Unsicherheitsbereich von  $\pm 35\%$  /He/, /Jo/ beinhalten. Vor diesem Hintergrund sind die im folgenden angegebenen Kosten zu sehen. Es könnte zwar vermutet werden, daß sich die Kostenunsicherheiten einzelner Apparate teilweise gegeneinander ausgleichen, jedoch darf es nicht vorausgesetzt werden.

### 8.1 Investitionskosten für verschiedene Wasserspaltprozesse

Die Investitionskosten für ein Kernwasserstoffwerk lassen sich aufteilen in die Kosten für die  $H_2$ -Produktionsanlage und in die Kosten für den HTR, wobei letztere aufgrund der bereits bestehenden Erfahrungen kalkuliert werden können.

Die Tabelle 8.1.1 zeigt die aufgeschlüsselten Investitionskosten für verschiedene Wasserspaltprozesse. Allgemein läßt sich sagen, daß sich die gesamten Investitionskosten für ein Kernwasserstoffwerk (ca. 3000 MW Input) auf etwa 4 bis 5 Milliarden DM belaufen (Bruttosozialprodukt der BRD 1975 ca. 1000 Milliarden DM). Der Anteil der chemischen Anlage beträgt etwa 1,8 Milliarden DM, ohne die innerhalb des Reaktorschutzgebäudes befindlichen Teile. Die relativ hohen Kosten des Li/LiH-Prozesses sind auf die hohen Kosten des Zwischenkreislaufs zurückzuführen.

Die Werte sind auf der Wertbasis 1979 kalkuliert, beim Kohlenwasserstoff-Prozeß auf der Wertbasis 1977.

PROZESS	REAKTOR- LEISTUNG	H <sub>2</sub> - PRODUKTION	KAPITALKOSTEN	
	MW	m <sup>3</sup> <sub>N</sub> /s	H <sub>2</sub> -PROD.* Mio.DM	GES. ANLAGE Mio.DM
SCHWEFELSÄURE-HYBRIDPROZESS	3.221	425.400	1.660	4.053
BROMWASSERSTOFF-HYBRODPROZESS	2.849	300.000	1.421	3.357
SCHWEFELSÄURE-METHANOL PROZESS	3.345	354.000	1.794	4.157
SALZSCHMELZENELEKTROLYSE	3.000	327.000	948	3.516
LITHIUM-HYBRIDPROZESS	3.000	462.800	1.752	5.048
KOHLENWASSERSTOFF-HYBRIDPROZESS	2.581	300.000	800- 1.060	1.800- 2.455**

\* KAPITALKOSTEN FÜR H<sub>2</sub>-PRODUKTIONSANLAGE OHNE KERNREAKTOR UND OHNE DIE INNERHALB DES REAKTORSCHUTZGEBÄUDES BEFINDLICHEN TEILE

\*\* ABSCHREIBUNGSWERT OHNE TEUERUNG WÄHREND DER BAUZEIT (WERT JULI 1977 /Ba2/)

Tab. 8.1.1: Gesamtkapitalbedarf für verschiedene Wasserspaltprozesse (Wert Anfang 1979) /Wi/ inclusiv Preisgleitung, Zinsen und Steuern während der Bauzeit.

#### 8.1.1 Kapitalaufwand für verschiedene Prozeßeinheiten

Im folgenden sind die Apparatkosten für verschiedene Prozeßeinheiten dargestellt /Wi/. Die Kostenangaben beziehen sich auf der Wertbasis von 1979:

1. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Prozeß (Westinghouse-Auslegung)

Elektrolysator	333 Mio. DM
Elektrische Ausrüstung	60 Mio. DM
Elektrolysehilfseinrichtung	60 Mio. DM
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Zerlegung und SO <sub>3</sub> -Spaltung	333 Mio. DM
SO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> -Trennung	47 Mio. DM
Prozeßelektrizitätserzeugung	135 Mio. DM

2. HBr-Hybridprozeß (Ispra Mark 13)

Chemische Apparate und Ausrüstungen	31 Mio. DM
Prozeßwärmetauscher	37 Mio. DM
Elektrolysator	57 Mio. DM
Elektrische Ausrüstung	19 Mio. DM
Elektrolysehilfseinrichtung	21 Mio. DM
Elektrizitätserzeugung	74 Mio. DM

3. Methan-Methanol-Kreisprozeß (Lummus-Auslegung)

Methan Steam Reforming	271 Mio. DM
Methanol-Synthese und Reinigung	196 Mio. DM
H <sub>2</sub> -Reinigung	118 Mio. DM
Methan-Schwefelsäure Synthese	55 Mio. DM
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Zerlegung und SO <sub>3</sub> -Spaltung	335 Mio. DM
SO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> -Trennung	74 Mio. DM

Diese Aufstellung vermittelt eine erste Größenordnung der Kosten für einzelne Prozeßbereiche. Aufgrund der unterschiedlichen Angaben und Auslegungen der Apparate ist ein Vergleich verschiedener Wasserspaltprozesse in Bezug auf die Kosten einzelner Apparate kaum möglich.

## 8.2 Produktionskosten für Wasserstoff im Vergleich zu anderen Energieumwandlungsverfahren

Von H. Winkels wurde mit Hilfe der Investitions- sowie den Betriebskosten die Produktionskosten für Wasserstoff aus Wasser mit HTR-Prozeßwärme ermittelt /Wi/.

PROZESS	DM / GJ (HHV)	DPF/kWh (HHV)	DPF/M <sub>N</sub> <sup>3</sup>
SCHWEFELSÄURE-HYBRIDPROZESS (WESTINGHOUSE)	15	5,4	19
BROMWASSERSTOFF-HYBRIDPROZESS (ISPR MARK 13)	19	6,8	24
SCHWEFELSÄURE-METHANOL PROZESS (LUMMUS)	19	6,8	24
SALZSCHMELZENELEKTROLYSE	17	6,1	22
LITHIUM - HYBRIDPROZESS	16	5,7	20
KOHLENWASSERSTOFF-HYBRIDPROZESS (WERTE JULI 1977 /BA2/)	13 - 18	4,7 - 6,5	17 - 23

Tab. 8.2.1: H<sub>2</sub>-Erzeugungskosten von ausgewählten Wasserstoffprozessen im fiktiven ersten Betriebsjahr (1979) bei einer Auslastung von 7500 h/a und einer O<sub>2</sub>-Gutschrift von 3,90 DM/GJ<sub>H<sub>2</sub></sub> /Wi/.

Auch hier sei darauf hingewiesen, daß diese Kostenangaben in erster Linie Größenordnungscharakter besitzen.

In einer umfangreichen Studie /STE/ der "Programmgruppe Systemforschung und Technologische Entwicklung (STE)" der KFA sind die technologischen-, ökonomischen sowie die umweltbelastenden Parameter verschiedener Energieumwandlungsverfahren gegenübergestellt. Ein Auszug der ökonomischen Daten ist in Tab. 8.2.2 dargestellt. Hier sollte das Hauptaugenmerk auf den spezifischen Kosten liegen, die auf die Stromerzeugungskosten eines Leichtwasserreaktors bezogen sind.



VERFAHREN		LEISTUNG MW	AUS- LASTUNG %	INVESTITI- ONSKOSTEN DM/kW	PRODUKTIONSKOSTEN DM/GJ    DPf/kWh		RELATIVE PRO- DUKTIONSKOSTEN (LWR = 1)
STROMERZEUGUNG	STEINKOHLKRAFTWERK	1298	45.7	1072	28.5	10.3	2.05
	BRAUNKOHLKRAFTWERK	1140	85.0	1165	11.5	4.1	0.83
	ÖLKRAFTWERK	1200	75.0	775	19.3	6.6	1.32
	GASKRAFTWERK	1200	34.0	775	29.1	10.1	2.02
	LEICHTWASSERREAKTOR (LWR)	1228	75.0	1835	13.9	5.0	- 1 -
	HOCHTEMPERATURREAKTOR (HTR)	1228	75.0	1910	13.9	5.0	1.00
	SCHNELLER BRÜTER (FBR)	1200	75.0	1910	13.9	5.0	1.35
	WINDKRAFTWERK	3	46.0	1875	17.5	6.3	1.26
	WELLENKRAFTWERK	2000	25.0	6925	150.0	54.0	10.79
	SONNENKOLLEKTOR	0.01	22.0	7658	160.0	57.6	11.51
	SOLARZELLEN	0.01	21.0	5038	65.0	23.4	4.68
ERZEUGUNG VON WASSERSTOFF METHAN	STEINKOHL-VERGASUNG WKV MIT HTR-WÄRME	4470	75.0	1002	12.6	4.5	0.91
	BRAUNKOHL-VERGASUNG HKV MIT HTR-WÄRME	3950	75.0	1057	9.3	3.3	0.67
	THERMOCHEMISCHE WASSER- SPALTUNG	1219	75.0	3075	21.0	7.6	1.51
	ELEKTROLYSE (OHNE STROM- ERZEUGUNG)	1458	80.0	936	18.0	6.5	1.29

Tab. 8.2.2: Vergleich der Kosten verschiedener Energieumwandlungsverfahren (Wert 1975)

Bei der ersten Hälfte der Tabelle handelt es sich ausschließlich um Stromerzeugungsprozesse, so daß hier der Bezug auf die LWR-Kosten unbedenklich ist. Die zweite Hälfte der Tabelle weist Prozesse der Kohlevergasung sowie Wasserspaltprozesse auf. Die Produktionskosten beziehen sich hier auf den oberen Heizwert der Produktgase.

Die Angaben für Investitions- bzw. Produktionskosten sollten kritisch betrachtet werden. Dies gilt insbesondere für die Wasserspaltprozesse (hier lediglich Methan-Methanol-Schwefelsäure-Prozeß sowie Wasserelektrolyse mit Schwefelsäureelektrolyt mit einer Spannung von 1,68 V berücksichtigt) deren Kosten als zu hoch angesehen werden können.

Für die BRD läßt sich aus diesen Zahlen ableiten, daß die Stromerzeugung mit Braunkohle vor LWR und HTR noch die preisgünstigere ist. Dies ist auf die niedrigen Abbaukosten von Braunkohle zurückzuführen.

Die heute diskutierten "Alternativenergien" (Wellenkraftwerke, Sonnenkollektoren, Sonnenzellen) sind wirtschaftlich noch ohne Bedeutung (zur Einsparung von 1 t Öl-Aquivalent/Jahr werden ca. 140 m<sup>2</sup> Solarzellen benötigt /Dah/ - Ölverbrauch 1979 in der Bundesrepublik Deutschland 123,9 Mio. t /Mün/).

In Bezug auf die Kosten zur Wasserstoffproduktion im Vergleich zur Kohlevergasung läßt sich sagen, daß Wasserstoff aus Wasser heute noch nicht konkurrenzfähig ist. Von H. Winkels /Wi/ wurde bei einer angenommenen Preissteigerung für Heizöl EL und Naturgas von 7 % und einer allgemeinen Inflationsrate von 5 % der Konkurrenzfähigkeitszeitraum für Wasserstoff gegenüber Heizöl EL für die Jahre 2015 bis 2020 ermittelt. Dabei ist heute schon anzumerken, daß eine Preissteigerung für Heizöl EL von 7 % als zu niedrig angesehen werden kann. So stieg z. B. der Rohölpreis von Mitte 1979 bis Mitte 1980 um ca. 50 % /Eso/, /DSA/.

KOSTEN FÜR H <sub>2</sub> -GEWINNUNG DURCH WASSERSPALTUNG  ( 1979 )	PREISSTEIGERUNGEN FÜR HEIZÖL EL ÜBER DER ALLGEMEINEN INFLATIONSRATE			
	2% /A	5% /A	10% /A	20% /A
15 DM/GJ	2021/25	1996/99	1987/89	1983/84
17 DM/GJ	2028/32	1998/01	1988/90	1984/85
19 DM/GJ	2034/38	2001/04	1989/91	1985/86

Tab. 8.2.3: Konkurrenzfähigkeitszeiträume nichtfossilen Wasserstoffs im 1. Betriebsjahr einer Anlage gegenüber Heizöl EL.

In der Tabelle 8.2.3 sind die Konkurrenzfähigkeitszeiträume nichtfossilen Wasserstoffs im ersten Betriebsjahr einer Anlage in Abhängigkeit von der Preissteigerung (über Inflationsrate)

für Heizöl EL angegeben. Dabei wurde von einer Preissteigerung des Wasserstoffs in der Größenordnung der Inflationsrate ausgegangen.

Aufgrund dieser Daten läßt sich sagen, daß mit der Konkurrenzfähigkeit von Wasserstoff als Energieträger um die Jahrhundertwende gerechnet werden kann. Dies bedeutet, daß bei einer Bauzeit von 7 Jahren die erste kommerziell genutzte Anlage im Jahre 1995 baureif sein muß. Erste halbtechnische Anlagen müßten demzufolge in der ersten Hälfte der 80er Jahre in Betrieb gehen und erste Pilotanlagen noch vor 1990 baureif sein /Ba6/.

Mittelfristig bis langfristig läßt sich sagen, daß aufgrund der ständig fortgeschrittenen Verknappung der fossilen Energieträger dem Wasserstoff aus Wasser mittels HTR-Prozeßwärme eine bedeutende Rolle als Energieträger und Rohstoff zukommt.

LITERATURVERZEICHNIS

- /Ab/ ABRAHAM, B.:  
SOLID STATE SCIENCE DIVISION, ARGONNE NATIONAL LABORATORY  
PERSÖNLICHE MITTEILUNGEN, JULI 1979
- /Ap/ APPLEBY, H.J. ET AL.:  
ELECTROCHEMICAL ASPECTS OF THE  $H_2SO_4$ - $SO_2$  THERMOELECTROCHEMICAL CYCLE FOR  
HYDROGEN PRODUCTION  
VORTRAG, 2ND WORLD HYDROGEN ENERGY CONFERENCE, ZÜRICH, 21.-24. AUGUST 1978
- /AS/ ABRAHAM, B.M.; SCHREINER, F.:  
GENERAL PRINCIPLES UNDERLYING CHEMICAL CYCLES WHICH DECOMPOSE WATER INTO  
THE ELEMENTS  
ING. ENG. CHEM. FUNDAM., VOL. 13, No 4, 305 (1974)
- /ASA/ APPELMANN, E.H.; SCHREINER, F.; ABRAHAM, B.M.:  
EXPERIMENTAL VERIFICATION OF THE MERCURY-IODINE THERMOCHEMICAL CYCLE FOR  
THE PRODUCTION OF HYDROGEN FROM WATER, ANL-4  
CHEMISTRY DIVISION, ARGONNE NATIONAL LABORATORY
- /AVR/ ARBEITSGEMEINSCHAFT VERSUCHSREAKTOR:  
SICHERHEITSBERICHT FÜR DAS ATOMVERSUCHSKRAFTWERKE JÜLICH  
VORGELEGT VON DER AVR GMBH 1. OKTOBER 1968
- /Bac/ BAECKMANN, W.:  
ANWENDUNG DES KATHODISCHEN KORROSIONSSCHUTZES BEI ANLAGEN DER GASGEWINNUNG  
UND DES GASTRANSPORTES  
CHEMIE-TECHNIK 9. (1980) Nr. 5, S. 239-245
- /BAE/ BAEHR, H.D.:  
THERMODYNAMIK  
SPRINGER VERLAG BERLIN, 1973
- /Ba1/ BARNERT, H.:  
STELLUNGNAHME ZUR BEDEUTUNG DER PRODUKTION VON ABWÄRME BEI THERMOCHEMISCHEN  
KREISPROZESSEN  
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GMBH, INSTITUT FÜR REAKTORENTWICKLUNG, 31. MAI 1978
- /Ba2/ BARNERT, H.:  
ANMERKUNGEN ZUR THERMOCHEMISCHEN PRODUKTION VON WASSERSTOFF AUS WASSER  
MITTELS HOCHTEMPERATUR-WÄRME  
JOL-1660, HABILITATIONSSCHRIFT, JUNI 1980
- /Ba3/ BARNERT, H.:  
GRUNDLAGEN THERMOCHEMISCHER KREISPROZESSE  
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GMBH, IRE-L  
JOL-967-RG, JUNI 1973
- /Ba4/ BARNERT, H.:  
DER "METHAN-METHANOL-PROZESS" ZUR ERZEUGUNG VON WASSERSTOFF AUS WASSER  
INTERNER BERICHT, IRE-IB-14/77, 30.12.1977
- /Ba5/ BARNERT H.:  
ANMERKUNGEN: ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION DES FORMALDEHYD ALS DES WICHTIGSTEN TEIL-  
SCHRITTS DES METHAN-METHANOL-KREISPROZESSES ZUR ERZEUGUNG VON WASSERSTOFF AUS  
WASSER  
INTERNER BERICHT, IRE-IB-15/77, 30.12.77

- /BA6/ BARNERT, H.:  
RAHMENPROGRAMM "WASSERSTOFF"  
INTERNER BERICHT, INSTITUT FÜR REAKTORENTWICKLUNG, KFA-IRE-IB-13/77, Dez. 1977
- /BB/ BARNERT, H.; BOHN, TH.:  
NATIONAL ECONOMIC ASPECTS OF NON-ELECTRIC SECONDARY ENERGY CARRIERS PRODUCED  
BY NUCLEAR PLANTS, IN /RE/ P. 5-16, JÜL-CONF., 23. DEZEMBER 1976
- /BBC/ BROWN, BOVERIE UND CI; HOCHTEMPERATURREAKTORBAU HRB:  
ENERGIEVERSORGUNG  
MANNHEIM MÄRZ 1976
- /BF/ BARNERT, H.; FEDDERS, H.:  
WASSERSTOFF AUS WASSER + HTR-WÄRME  
JAHRESBERICHT DER KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH, 1974
- /BH/ BOLTENDAHL, U.; HARTH, R.:  
WÄRMETRANSPORT AUF KALTEM WEGE  
BILD DER WISSENSCHAFT, HEFT 4, 1980
- /Bib/ SCHREINER:  
PERSÖNLICHE MITTEILUNG, TECHNISCHER LEITER DES KERNKRAFTWERKS BIBLIS,  
AUGUST 1980
- /BK/ BARIN, T.; KNACKE, O.:  
THERMOCHEMICAL PROPERTIES OF INORGANIC SUBSTANCES  
SPRINGER-VERLAG, BERLIN, 1973
- /BM/ BUNDESMINISTERIUM FÜR FORSCHUNG UND TECHNOLOGIE:  
NEUEN KRAFTSTOFFEN AUF DER SPUR, ALTERNATIVE KRAFTSTOFFE FÜR KRAFTFAHRZEUGE  
BONN 1974
- /BS/ BUCHNER, H.; SÄUFFERER, H.:  
ENTWICKLUNGSTENDENZEN VON WASSERSTOFF-GETRIEBENEN FAHRZEUGEN MIT HYBRIDSPEICHER  
AUTOMOBILTECHNISCHE ZEITSCHRIFT 79 (1977) 2
- /B1/ BEHR, F. ET AL.:  
LIH-HYBRIDPROZESS  
VORTRAG, 2ND WORLD HYDROGEN ENERGY CONFERENCE  
ZÜRICH, 21.-24. AUGUST 1978
- /B2/ BEHR, F.:  
KREISPROZESSE ZUR THERMOCHEMISCHEN WASSERSPALTUNG MIT JOD UND LÖSUNGSREAKTIONEN  
DISS. RWTH AACHEN, JULI 1976
- /B3/ BEHR, F.:  
STELLUNGNAHME ZUR LIH-PROZESS-BEURTEILUNG VON H.F. NIESSEN UND K. KUGELER  
RWTH AACHEN, LEHRSTUHL FÜR REAKTORTECHNIK, 26.10.1978
- /CP/ COEN-PORINI, F.:  
CORROSION TESTS ON POSSIBLE CONTAINMENT MATERIALS FOR  $H_2SO_4$  DECOMPOSITION  
PROCEEDINGS OF THE 2ND WORLD HYDROGEN ENERGY CONFERENCE, ZÜRICH, 21-24 AUGUST 1978
- /D/ DIVISEK, J.:  
INSTITUT FÜR CHEMIE-4, KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH  
PERSÖNLICHE MITTEILUNG  
JANUAR 1980

- /DAH/ DAHLBERG, R.:  
LÖST WASSERSTOFF DIE FOSSILEN BRENNSTOFFE AB?  
VDI-NACHRICHTEN NR. 32, 8. AUGUST 1980
- /DA1/ DAMKÖHLER, G.:  
EINFLÜSSE DER STRÖMUNG, DIFFUSION UND DES WÄRMEÜBERGANGS AUF DIE LEISTUNG  
VON REAKTORÖFEN  
ZEITSCHR. ELEKTROCHEMIE, BD. 42 N. 12, 846-862 (1936)
- /DA2/ DAMKÖHLER, G.:  
DER CHEMIE-INGENIEUR, BD. III, 1 (1937)
- /DEC/ DECHEMA, DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHES APPARATURWESEN E.V. FRANKFURT:  
ERGEBNISSE DES FORSCHUNGS- UND ENTWICKLUNGSPROGRAMMS "KORROSION UND KORROSIONSSCHUTZ"  
BAND 1: 1974-1977
- /DIB/ DIBELIUS, G.:  
VORLESUNGS- UND ÜBUNGSSKRIPT  
RWTH AACHEN 1978
- /DMN/ DIVISEK, J.; MERGEL, J.; NIESSEN, H.F.:  
PRODUCTION OF HYDROGEN BY THE ELECTROLYTIC DECOMPOSITION OF WATER IN  
FUSED SODIUM HYDROXIDE  
INT. JOUR. OF HYDROGEN ENERGY, VOL. 5, No 2 (1980)
- /DN/ DELIMARSKII, YU.K.; NASARENKO, G.D.:  
ON THE POTENTIAL OF DECOMPOSITION OF METALLIC OXIDES DISSOLVED IN MOLTEN BORAX  
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, UDSSR, 2, 890 (1957)
- /D8/ DÖNITZ, W.:  
WASSERSTOFFERZEUGUNG MIT HOT ELLY  
DORNIER POST 1/77  
DORNIER SYSTEM GMBH FRIEDRICHSHAFEN
- /D81/ DÖNITZ, W.:  
VERBESSERUNGSMÖGLICHKEITEN VON ELEKTROLYSE-VERFAHREN IM HINBLICK AUF KOSTENGÜNSTIGE WASSERSTOFF-HERSTELLUNG  
CHEMIE-INGENIEUR-TECHNIK, 48. JG. 1976, NR. 2
- /DSA/ DEUTSCHE SHELL AG:  
AKTUELLE WIRTSCHAFTSANALYSEN  
OKTOBER 1980
- /DSS1/ DÖNITZ, W.; SCHMIDBERGER, R.; STEINHEIL, E.; STRICHER, R.:  
HYDROGEN PRODUCTION BY HIGH TEMPERATURE ELECTROLYSIS OF WATER, VAPOUR  
DORNIER SYSTEM GMBH, FRIEDRICHSHAFEN  
LURGI KOHLE UND MINERALÖLTECHNIK GMBH FRANKFURT
- /DSS2/ DÖNITZ, W.; SCHMIDBERGER, R.; STEINHEIL, E.:  
PERSPECTIVES AND PROBLEMS OF HIGH TEMPERATURE ELECTROLYSIS OF WATER VAPOUR  
USING SOLID OXIDE ELECTROLYTES  
DORNIER SYSTEM GMBH FRIEDRICHSHAFEN
- /DUE/ DUECKER, W.:  
THE MANUFACTURE OF SULFURIC ACID  
REINHOLD PUBLISHING CORPORATION  
NEW YORK 1959

- /Eso/      ESSO-MAGAZIN:  
2. 1980, S. 10
- /Fa1/      FARBMAN, G.H.:  
THE CONCEPTUAL DESIGN OF AN INTEGRATED NUCLEAR HYDROGEN PRODUCTION PLANT  
USING THE SULFUR CYCLE WATER DECOMPOSITION SYSTEM  
NASA CR-134976, APRIL 1962
- /Fa2/      FARBMAN, G.H. ET AL.:  
ECONOMIC COMPARISON OF HYDROGEN PRODUCTION USING SULFURIC ACID ELECTROLYSIS  
AND SULFUR CYCLE WATER DECOMPOSITION  
FINAL REPORT EM-189, RESEARCH PROJECT 1086-2  
WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION, JUNI 1978
- /Fo/        FOH, S.:  
INSTITUTE OF GAS TECHNOLOGY, CHICAGO  
PERSÖNLICHE MITTEILUNGEN, JULI 1979
- /Fo1/      FOH, S. ET AL.:  
A. COPPER OXIDE - COPPER SULFATE WATER-SPLITTING CYCLE  
PAPER PRESENTED AT THE "THIRTEENTH INTERSOCIETY ENERGY CONVERSION  
ENGINEERING CONFERENCE", SAN DIEGO, CALIFORNIA, U.S.A., AUG. 20-25, 1978
- /Fo2/      FOH, S. ET AL.:  
THERMOCHEMICAL HYDROGEN PRODUCTION  
THIRD QUARTER 1978, REPORT  
INSTITUTE OF GAS TECHNOLOGY, CHICAGO, OCT. 1978
- /FP/        FORST, A.; PAERSON, R.:  
KINETIK UND MECHANISMEN HOMOGENER CHEMISCHER REAKTIONEN  
VERLAG CHEMIE WEINHEIM 1964
- /FS/        FOH, S.; SCHREIBER, J.D.:  
THERMOCHEMICAL HYDROGEN PRODUCTION  
ANNUAL REPORT 1978  
INSTITUTE OF GAS TECHNOLOGY, CHICAGO, FEBR. 1979
- /F1/        FUNK, J.E. (PRINCIPLE INVESTIGATOR) ET AL.:  
A TECHNOECONOMIC ANALYSIS OF LARGE SCALE  
THERMOCHEMICAL PRODUCTION OF HYDROGEN, PREPARED BY UNIVERSITY OF KENTUCKY  
AND COMBUSTION ENGINEERING-LUMMUS FOR ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE  
EPRJ, EPRI EM-287, DEC. 1976
- /G/        GREGORY, D.P.:  
WASSERSTOFF - BRENNSTOFF DER ZUKUNFT?  
GAS WÄRME INTERNATIONAL, BD. 26, NR. 3, MÄRZ 1977
- /GR/        GRAAF DE J.D. ET AL.:  
ENGINEERING AND BENCH-SCALE STUDIES ON THE GENERAL ATOMIC SULFUR-IODINE  
THERMOCHEMICAL WATER-SPLITTING CYCLE  
PROCEEDINGS OF THE 2ND WORLD HYDROGEN ENERGY CONFERENCE, ZÜRICH, AUG. 1978
- /H/        HENSCHLER, D.:  
GESUNDHEITSSCHÄDLICHE ARBEITSSTOFFE  
KOMMISSION ZUR PRÜFUNG GESUNDHEITSSCHÄDLICHER ARBEITSSTOFFE DER DEUTSCHEN  
FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT  
VERLAG CHEMIE WEINHEIM

- /HA/ HAASE, R.:  
THERMODYNAMIK DER IRREVERSIBLEN PROZESSE  
VERLAG STEINKOFF DARMSTADT 1963
- /HAM/ HAMMER, N.:  
CORROSION DATA SURVEY  
NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS, 1440 SOUR CREEK DR.  
HOUSTON, TEXAS, 77084
- /HAR/ HARDER, H. ET AL.:  
DAS 300 MW THORIUM-HOCHTEMPERATURKERNKRAFTWERK (THTR)  
SONDERDRUCK ATOMWIRTSCHAFT NR. 5, MAI 1971  
S. 235-246
- /HE/ HERBERT, W.:  
PLANUNG UND BAU VON CHEMIE-ANLAGEN  
ULLMANN'S ENZYKLOPÄDIE DER TECHNISCHEN CHEMIE  
WEINHEIM VERLAG CHEMIE, 4. AUFLAGE, BD. 4
- /HI/ HILLER, H.:  
PRESSEKONFERENZ AM 25. JUNI 1980  
LURGI GESELLSCHAFTEN, GERVINUSSTR. 17/19  
D-6000 FRANKFURT 2
- /HHT/ HHT-NINT-ANLAGENKONZEPT  
ABSCHLUSSBERICHT BAND 1  
DEZEMBER 1977, HHT 25/1
- /HJP/ HEURLING, K. ET AL.:  
ROSTFREIE SPEZIALSTÄHLE FÜR DIE CHEMISCHE INDUSTRIE  
TEIL II  
CHEMIE ANLAGEN UND VERFAHREN, JUNI 1979
- /HM/ HAMMEKE, K.H.:  
BEURTEILUNG THERMOCHEMISCHER KREISPROZESSE ZUR WASSERSPALTUNG NACH  
DER METHODE VON BERNHARD M. ABRAHAM UND F. SCHREINER  
INTERNER BERICHT, KFA-JÜLICH, INSTITUT FÜR REAKTORBAUELEMENTE,  
IRB-IB-1/77, 91-HA/LA, 8.2.1977
- /INT/ KUSSBERG:  
PERSÖNLICHE MITTEILUNG, INTERATOM BENSBERG, AUGUST 1980
- /Jo/ JOHNSTONE, R.E.:  
PRE-DESIGN ESTIMATION OF THE CAPITAL COST OF CHEMICAL PLANTS  
TRANSACTIONS OF THE INSTITUTION AT CHEMICAL ENGINEERS, VOL. 32, 1954
- /JRC/ JRC ISPRA HYDROGEN PROGRAMME PROGRESS REPORTS  
JULY-DECEMBER 1978 UND JANUARY-JUNE 1979
- /KA/ KASSNER, T.F. ET AL.:  
LIQUID TIN-STEAM REACTION KINETICS ANNUAL REPORT ON  $\text{Sn-H}_2\text{O}$  MHD SYSTEM  
DEVELOPMENT MSD  
ARGONNE NATIONAL LABORATORY, JUNE 30, 1975
- /Kb/ KÜHN, R.; BIRETT, K.:  
MERKBLÄTTER GEFÄHRLICHER ARBEITSSSTOFFE  
VERLAG MODERNE INDUSTRIE  
RUMMER UND CO, MÜNCHEN 1974



- /KGB/ KATTANEK, S.; GRÖGER, R.; BODE, C.:  
ÄHNLICHKEITSTHEORIE  
VEB VERLAG LEIBZIG 1967
- /KH/ KRIKORIAN, O.H.; HOSMER:  
ZINC SULFATE DECOMPOSITION STUDIES  
PREPARED FOR PRESENTATION AT THE INTERNATIONAL ENERGY AGENCY HYDROGEN WORKSHOP  
LOS ALAMOS, SEPT. 24-27, 1979
- /KNT/ KNOTEK, O.:  
WERKSTOFFKUNDE IV  
VORLESUNG RWTH AACHEN, 1980, INSTITUT FÜR WERKSTOFFKUNDE
- /Kn1/ KNOCHE, K.F.:  
STAND DER ARBEITEN ZUR WASSERSTOFF-ERZEUGUNG MIT NUKLEARER PROZESSWÄRME  
CHEM.-ING.-TECHN. 49 (1977) NR. 3, S. 238-242
- /Kn2/ KNOCHE, K.F.; CREMER, H.:  
EXERGETISCHE BEWERTUNG THERMOCHEMISCHER WASSERZERSETZUNGSPROZESSE  
BRENNST.-WÄRME-KRAFT 28 (1976) NR. 2, FEBR.
- /Kn3/ KNOCHE, K.F.; FUNK, J.E.:  
ENTROPIE - PRODUKTION, WIRKUNGSGRAD UND WIRTSCHAFTLICHKEIT DER THERMOCHEMISCHEN  
ERZEUGUNG SYNTHETISCHER BRENNSTOFFE  
BRENNST.-WÄRME-KRAFT 29 (1977) NR. 1, JAN
- /Kn4/ KNOCHE, K.F.:  
TECHNISCHE THERMODYNAMIK  
STUDIENBUCH FÜR STUDENTEN DES MASCHINENBAUS  
RWTH AACHEN, F. VIEWEG VERL. BRAUNSCHWEIG
- /Kr/ KRETER, K.:  
UNTERSUCHUNGEN ZU KREISPROZESSEN ZUR THERMOCHEMISCHEN WASSERSPALTUNG  
UNTER BETEILIGUNG HETEROGENER (GAS-FESTSTOFF) REAKTIONEN  
DISS., RWTH AACHEN, FEBR. 1978
- /Krö/ KRÖHL, B.:  
BETRACHTUNG ZUR VERFAHRENSTECHNISCHEN AUSLEGUNG VON AUSGEWÄHLTEN  
KREISPROZESSEN ZUR WASSERSPALTUNG  
LEHRSTUHL FÜR REAKTORTECHNIK, RWTH AACHEN, SOMMERSEMESTER 1980
- /K1/ KRIKORIAN, O.H.:  
LAWRENCE LIVERMORE LABORATORY  
PERSÖNLICHE MITTEILUNGEN, NOVEMBER UND DEZEMBER 1979
- /K2/ KRIKORIAN, O.H.:  
THE ZNSE THERMOCHEMICAL CYCLE FOR HYDROGEN PRODUCTION: CHEMICAL AND  
PROCESS DESIGN STUDIES  
PREPARED FOR PRESENTATION AT THE 2ND WORLD HYDROGEN ENERGY CONFERENCE,  
ZÜRICH, AUGUST 21-24, 1978
- /K3/ KRIKORIAN, O.H.:  
MATERIALS CORROSION STUDIES FOR A SULFURIC ACID VAPOUR  
PREPARED FOR SUBMISSION TO DOE CHEMICAL/HYDROGEN ENERGY SYSTEMS  
WASHINGTON, D.C. NOVEMBER 27-30, 1978

- /K4/ KRIKORIAN, O.H.:  
MATERIALS CORROSIONS STUDIES IN HOT CONCENTRATED SULFURIC ACID  
PREPARED FOR PRESENTATION AT THE HYDROGEN WORKSHOP, LOS ALAMOS,  
SEPT. 24-27, 1979
- /LAN/ LANG, H.J.:  
SIMPLIFIED APPROACH TO PRELIMINARY COST ESTIMATES  
CHEMICAL ENGINEERING, JUNE 1948
- /LE/ LECHNER, G.; HIRCHMANN, H.H.:  
FRAGEN DER ZUVERLÄSSIGKEIT VON FAHRZEUGGETRIEBEN  
KONSTRUKTION 31 (1979), HEFT 1, S. 19-26
- /M/ MICHAELIS, H.:  
LANGZEITPROBLEME DER ENERGIEVERSORGUNG  
ATOMWIRTSCHAFT, FEBR. 1978, 66
- /MIL/ MILLER, C.A.:  
NEW COST FACTORS GIVE QUICK, ACCURATE ESTIMATES  
CHEMICAL ENGINEERING, 13, SEPT. 1965
- /MTW/ MILLER, R.F. ET AL.:  
CORROSION BY ACIDS AT HIGH TEMPERATURE  
CORROSION 10 (1954) NR. 1, 7-12
- /MUN/ MÜNCH, E. (HRSG.):  
TATSACHEN ÜBER KERNENERGIE  
VERLAG W. GIRADET, ESSEN 1980
- /NE/ NEIS, H.:  
RECHNUNGEN UND ANALYSEN ZUR DAMPFREFORMIERUNG VON METHAN  
MIT HOCHTEMPERATURREAKTORWÄRME  
DISS. RWTH AACHEN, JULI 1979
- /NK/ NIESSEN, H.F.; KUGELER, K.:  
STELLUNGNAHME ZUM LIH-PROZESS  
JÜLICH, 20.10.1978
- /NOR/ NORDING, S.:  
ROSTFREIE SPEZIALSTÄHLE FÜR DIE CHEMISCHE INDUSTRIE  
TEIL I  
CHEMIE ANLAGEN UND VERFAHREN, MAI 1979
- /OK/ OTSUKI, H.H.; KRIKORIAN, O.H.:  
PROCESS DESIGN AND ECONOMIC ANALYSIS OF THE ZINC SelenIDE THERMOCHEMICAL  
HYDROGEN CYCLE  
LAWRENCE LIVERMORE LABORATORY, SEPTEMBER 1978
- /OPK/ OTSUKI, H.H.; PEARSON, R.K.; KRIKORIAN, O.H.:  
RECENT DEVELOPMENTS IN THE ENGINEERING AND CHEMISTRY OF THE ZnSe  
THERMOCHEMICAL HYDROGEN CYCLE  
12TH INTERSOCIETY ENERGY CONVERSION ENGINEERING CONFERENCE,  
AUGUST 28, SEPT. 1977, WASHINGTON, D.C.
- /PA/ PANGBORN, J.:  
INSTITUTE OF GAS TECHNOLOGY, CHICAGO  
PERSÖNLICHE MITTEILUNG, OKTOBER 1979

- /PEN/ PENNINGS, P.:  
SICHERHEITSTECHNISCHE ASPEKTE DER WASSERSTOFFTECHNOLOGIE  
GWf-GAS/ERDGAS 118 (1977) H. 6, S. 230-235
- /PNP/ PNP, PROTOTYPANLAGE NUKLEARE PROZESSWÄRME: STATUSBERICHT ZUM ENDE DER  
KONZEPTPHASE VOM 1.8.1975 - 30.11.1976: 4 BÄNDE  
BAND I : PLANUNG: GESAMTANLAGE, NWS UND VERGASUNGSANLAGE  
BAND II : FORSCHUNGS- UND ENTWICKLUNGSARBEITEN ZUM NUKLEAREN  
WÄRMEERZEUGUNGSSYSTEM  
BAND III : FORSCHUNGS- UND ENTWICKLUNGSARBEITEN ZUR HYDRIERENDEN  
VERGASUNG DER KOHLE (HKV)  
BAND IV : FORSCHUNGS- UND ENTWICKLUNGSARBEITEN ZUR WASSERDAMPF-  
VERGASUNG DER KOHLE  
PARTNER: BERGBAUFORSCHUNG GMBH; GESELLSCHAFT FÜR HOCHTEMPERATURTECHNIK  
GMBH, HOCHTEMPERATUR-REAKTORBAU GMBH; KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GMBH,  
RHEINISCHE BRAUNKOHLENWERKE AG, DEZEMBER 1976
- /Ra/ RAUTENBACH, R.:  
CHEMISCHE VERFAHRENSTECHNIK  
RWTH AACHEN 1978/79
- /RE/ REENTZ, H.; EICH, P. (EDITORS):  
SYMPOSIUM "NUCLEAR ENERGY APPLICATIONS OTHER THAN ELECTRICITY PRODUCTION",  
JÜLICH, APRIL 29-30, 1976, JOL-CONF-23, DEZEMBER 1976
- /Röm/ RÖMPS CHEMIE LEXIKON:  
FRANK'SCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG  
STUTTART 1975
- /RWE/ OLIGSCHLÄGER:  
PERSÖNLICHE MITTEILUNG, TECHNISCHE LEITER  
KRAFTWERK WEISWEILER AUGUST 1980
- /S/ SCHULTEN, R.:  
INSTITUT FÜR REAKTORENTWICKLUNG, KFA JÜLICH  
PERSÖNLICHE MITTEILUNGEN MÄRZ 1979
- /SB/ SCHULTEN, R.; BEHR, F.:  
Dt. PATENT P 2458230 (1974)
- /Se/ SCHULTE, A.:  
EIN BEITRAG ZUR THERMOCHEMISCHEN WASSERSPALTUNG VON KREISPROZESSEN  
DER CHLOR-FAMILIE  
DISS. RWTH AACHEN
- /SF/ SHERWIN, M.B.; FRANK, M.E.:  
MAKE METHANOL BY THREE PHASE REACTION  
HYDROCARBON PROCESSING, DEC. 1976
- /SCH/ SCHREINER, F.:  
CHEMISTRY DIVISION, ARGONNE NATIONAL LABORATORY  
PERSÖNLICHE MITTEILUNGEN, SEPTEMBER 1979
- /SDB/ SCHULTEN, R.; DECKEN, v.d., C.B.; BARNERT, H.:  
NUCLEAR WATER SPLITTING BY HEAT FROM THE PEBBLE BED HTR  
SESSION III: FUEL CONVERSION AND SYNTHESIS PROCESSES, PAPER 18

- /SIE/ SIEMENS AG:  
DRUCKWASSERREAKTOREN VON SIEMENS  
DRUCKSCHRIFT 1976, BESTELL-Nr.: A 300/11091
- /STE/ MANTHEY, CHR. ET AL.:  
ENERGY TECHNOLOGY DATA HANDBOOK  
ANGEWANDTE SYSTEMANALYSE, KFA-JÜLICH  
JOL-SPEZ-70 (VOL. 1) JAN. 1980
- /St1/ STRUCK, B.D.:  
WASSERSPALTUNG UNTER EINSATZ VON HTR-WÄRME  
SONDERDRUCK AUS DEM JAHRESBERICHT 1977/78 DER KFA JÜLICH GMBH
- /St2/ STRUCK, B.D.:  
INSTITUT FÜR CHEMIE 4, KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH  
PERSÖNLICHE MITTEILUNGEN, JUNI 1980
- /St3/ STRUCK, B.D. ET AL.:  
PROBLEMS CONCERNING THE ELECTROCHEMICAL STEP OF THE SULFURIC  
ACID HYBRID CYCLE  
VORTRAG AUF DEM STATUS SEMINAR "HYDROGEN AS AN ENERGY VECTOR"  
BRUSSELS, FEBR. 12-14, 1980
- /St4/ STRUCK, B.D. ET AL.:  
DEVELOPMENT OF AN ELECTROLYTIC CELL FOR THE ANODIC OXIDATION OF  
SULFUR DIOXIDE AND THE CATHODIC PRODUCTION OF HYDROGEN WITHIN  
THE SULFURIC ACID HYBRID CYCLE  
VORTRAG AUF DEM STATUS SEMINAR "HYDROGEN AS AN ENERGY VECTOR"  
BRUSSELS, FEBR. 12-14, 1980
- /St5/ STRUCK, B.D. ET AL.:  
A THREE COMPARTMENT ELECTROLYTIC CELL FOR ANODIC OXIDATION  
OF SULFUR DIOXIDE AND CATHODIC PRODUCTION OF HYDROGEN  
VORGESEHEN ZUR PUBLIKATION AUF DER 3RD WHEC IN TOKYO, 1980
- /SU/ SCHÜTZ, G.H. ET AL.:  
ELECTROLYSIS OF HYDROBROMIC ACID  
VORTRAG, 2ND WORLD HYDROGEN ENERGY CONFERENCE  
ZÜRICH, 21. - 24 AUGUST 1978
- /TAL/ TECHNISCHE ANLEITUNG ZUR REINHALTUNG DER LUFT,  
BUNDESMINISTERIUM DES INNEREN, CARL HEYMANNS  
VERLAG KG KÖLN 1974
- /TNO/ ORGANISATION FOR INDUSTRIAL RESEARCH:  
HYDROGEN IN THE ENERGY SYSTEM OF THE NETHERLANDS, POSSIBILITY FOR THE FUTURE,  
SPECIAL STUDIES GROUP, P.O. BOX 541, APELDOORN, NETHERLANDS
- /ULL/ ULLMANN'S ENZYKLOPÄDIE DER TECHNISCHEN CHEMIE:  
HERSG.: W. FOERST  
15. BAND, URBAN UND SCHWARZENBERG VERLAG 1964
- /V/ VELZEN, D. VAN ET AL.:  
DEVELOPMENT, DESIGN AND OPERATION OF A CONTINUOUS LABORATORY - SCALE PLANT FOR  
HYDROGEN PRODUCTION BY THE MARK - 13 CYLCE PROCEEDINGS OF THE 2ND WORLD HYDROGEN  
ENERGY CONFERENCE, ZÜRICH, AUG. 21-24, 1978

- /VET/ VETTER, H.:  
ZUVERLÄSSIGKEIT TECHNISCHER SYSTEME  
ZEITSCHRIFT FÜR INDUSTRIELLE QUALITÄTSSICHERUNG  
25. JAHRG. FEBR. 1980, HEFT 2, S. 33-64
- /VDI/ VDI NACHRICHTEN, Jg. 34, Nr.3:  
AUSGABE 18. JANUAR 1980  
KOHLE KANN NICHT ALLE ENERGIEPROBLEME LÖSEN
- /VWÄ/ VDI-WÄRMEATLAS:  
VDI-VERLAG GMBH, DÜSSELDORF 1953
- /W/ WINKEL, L.:  
A STUDY OF HYBRID-WATER-SPLITTING-CYCLES  
INTERNER BERICHT, CHEMICAL ENGINEERING DIVISION  
ARGONNE NATIONAL LABORATORY 1979
- /Wi/ WINKELS, H.:  
WIRTSCHAFTLICHE ASPEKTE FÜR WASSERSTOFF AUS THERMOCHEMISCHEN UND  
HYBRIDEN KREISPROZESSEN MIT HTR-PROZESSWÄRME  
DISS. RWTH AACHEN 1979
- /WIL/ WILSON, G.T.:  
CAPITAL INVESTMENT FOR CHEMICAL PLANT  
BRITISH CHEMICAL ENGINEERING AND PROCESS TECHNOLOGY,  
VOL. 16, OKTOBER 1971

## Anhang A: Durchführung der Dimensionsanalyse

Im folgenden ist die Dimensionsanalyse zur Bestimmung der Affinität in Abhängigkeit von dimensionslosen Kenngrößen durchgeführt.

1. Schritt: Zusammenfassung der Größen die die Affinität beeinflussen.

$$A = f(\Delta H_R, \Delta S_R, T, R, p, p_0, n, n_i, v_i)$$

2. Schritt: Analyse der Dimensionen

Grunddimensionen sind: Länge(L), Masse(M), Zeit(t), Temperatur( $\Theta$ )

$$\begin{aligned} \left[ \Delta H_R \right] &= \text{J/mol} = \text{L}^2/\text{t}^2 \\ \left[ \Delta S_R \right] &= \text{J/molK} = \text{L}^2/\text{t}^2\Theta \\ \left[ T \right] &= \text{K} = \Theta \\ \left[ R \right] &= \text{J/molK} = \text{L}^2/\text{t}^2\Theta \\ \left[ p \right] &= \text{N/m}^2 = \text{M/Lt}^2 \\ \left[ n \right] &= \text{mol} = \text{M} \\ \left[ v_i \right] &= -- \end{aligned}$$

3. Schritt: Wahl der Bezugsgrößen, aufstellen der Matrix der Dimensionsexponenten und umformen der Matrix in die Zeilennormalform

Als Bezugsgrößen wurden gewählt:  $\Delta H_R$ , T, p, n

	$\Delta H_R$	T	p	n	$\Delta S_R$	R	$p_0$	$n_i$	$v_i$	A
M	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0
L	2	0	-1	0	2	2	-1	0	0	2
t	-2	0	-2	0	-2	-2	-2	0	0	-2
$\Theta$	0	1	0	0	-1	-1	0	0	0	0
	1	0	0	0	1	1	0	0	0	1
	0	1	0	0	-1	-1	0	0	0	0
	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0
	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0

4. Schritt: Aufstellen des dimensionslosen Ansatzes und Umwandlung der Kenngrößen in zweckmäßige Formen durch Bildung von Potenzprodukten der einzelnen Kenngrößen.

Somit ergibt sich die folgende dimensionslose Abhängigkeit.

$$\frac{A}{\Delta H_R} = f\left(\frac{\Delta S_R T}{\Delta H_R}, \frac{\Delta S_R}{R}, \frac{P}{P_0}, \frac{n_i}{n}, v_i\right)$$

## Anhang B: Darstellung von Gleichgewichtskurven endothermer Reaktionen

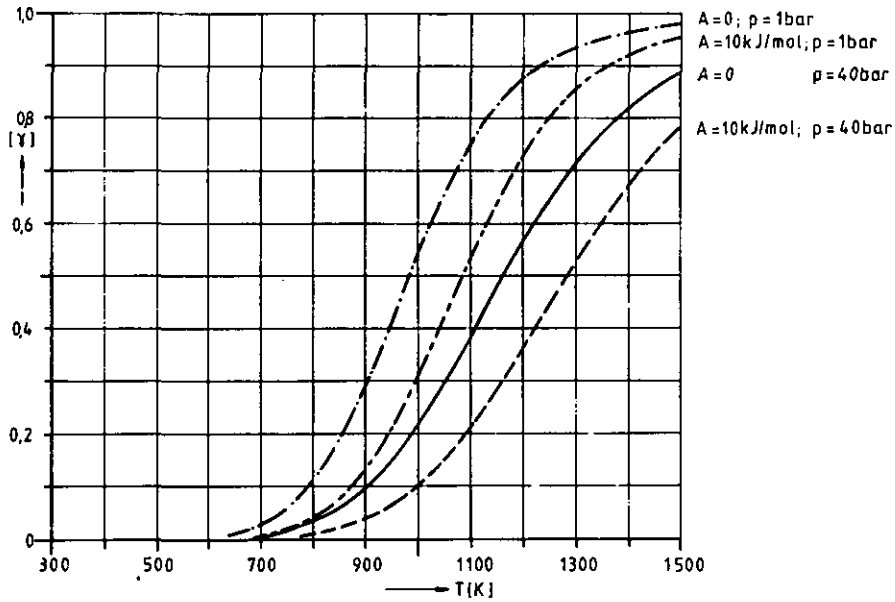


Abb. B1: Gleichgewichtslinien der Reaktionen  $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$  für verschiedene Drücke und Affinitäten

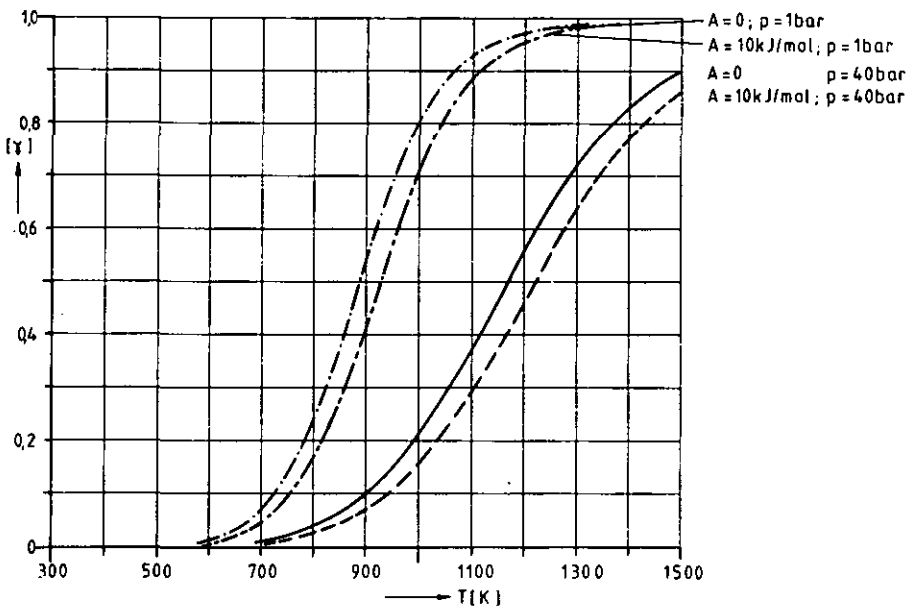


Abb. B2: Gleichgewichtslinien der Reaktion  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$  für verschiedene Drücke und Affinitäten



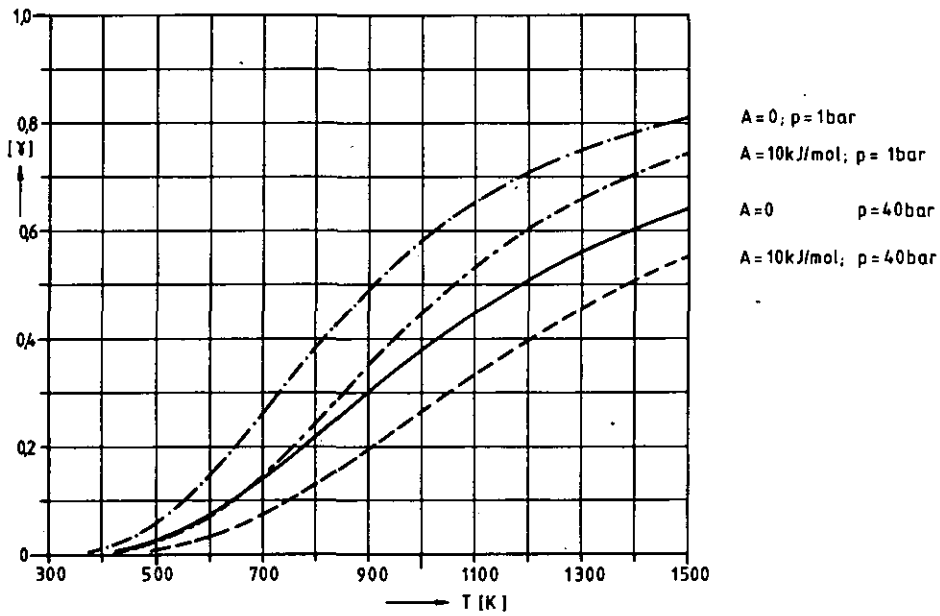


Abb. B3: Gleichgewichtslinien der Reaktion  $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$  für verschiedene Drücke und Affinitäten

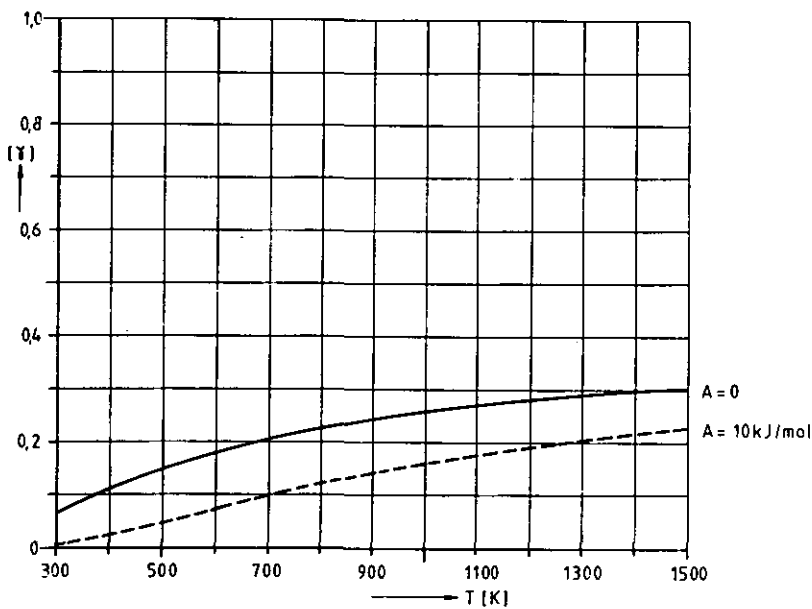


Abb. B4: Gleichgewichtslinien der Reaktion  $2\text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$  für verschiedene Affinitäten

Anhang C: Grundfließbilder, Mengenströme und Verweilzeiten  
der diskutierten Prozesse

Bei den Verweilzeiten sind folgende Definitionen eingeführt:

$\tau = \sum_i \frac{V_i}{\dot{V}_i}$	$V_i$ = das von der Phase i eingenommene Volumen $\dot{V}_i$ = eintretender Volumenstrom der Phase i
$\tau_v = \frac{V_R}{\dot{V}_{H_2}}$	$V_R$ = Reaktionvolumen $\dot{V}_{H_2}$ = Volumenstrom des Produktwasserstoffs
$\tau_n = \frac{n_R}{\dot{n}_{H_2}}$	$n_R$ = im Apparat befindliche Stoffmenge $\dot{n}_{H_2}$ = Molenstrom des Produktwasserstoffs
$\psi = \frac{\dot{n}}{\dot{n}_{H_2}}$	$\psi$ = Wichtungsfaktor $\dot{n}$ = in den Apparat eintretender Molenstrom

Die normierten Größen  $\tau_v$  und  $\tau_n$  einer gesuchten Einheit ergeben sich damit aus einer Vergleichseinheit (Hochindex <sup>o</sup>) zu:

$$\tau_{v,n} = \frac{\psi}{\psi^o} \tau_{v,n}^o$$

Mit Hilfe dieser Kennzahlen lassen sich die Reaktionsvolumen und eingesetzte Mengen von Verfahrenseinheiten der weniger detaillierten Prozesse durch Vergleich mit Referenzeinheiten ermitteln. Voraussetzung ist ein verfahrenstechnisch gleicher oder ähnlicher Ablauf, sowie gleiche Verweilzeiten ( $\tau$ ).

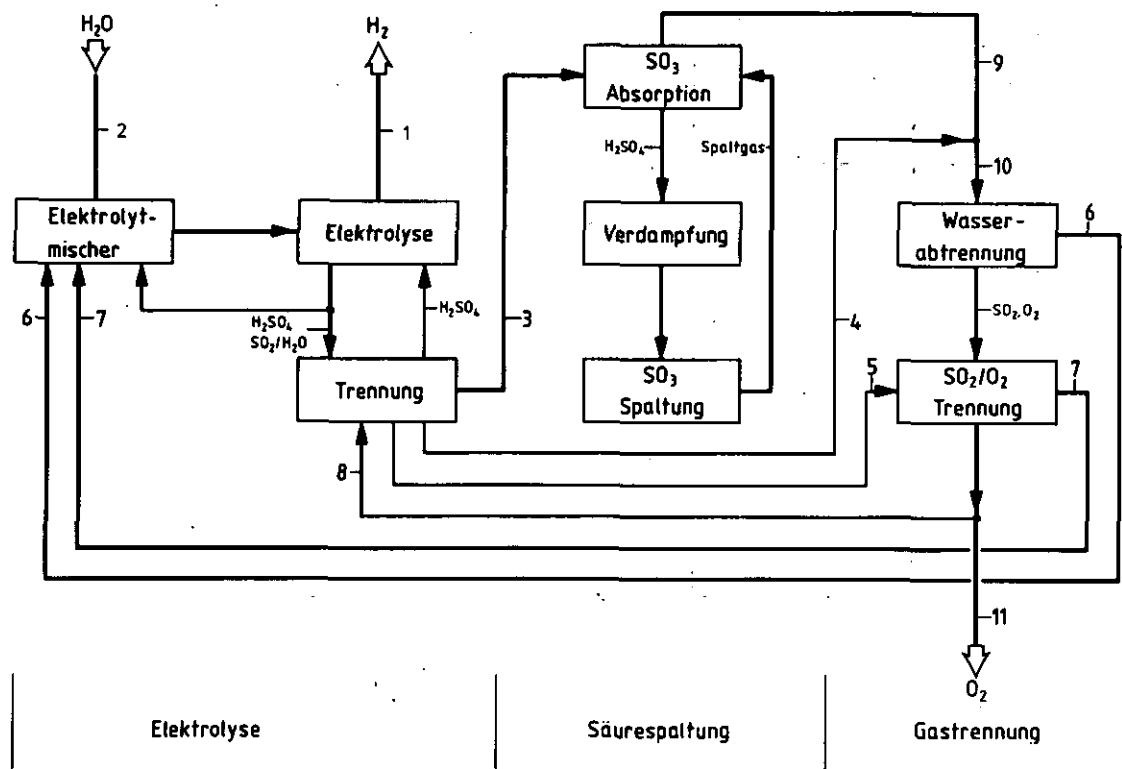


Abb. C1.1: Verfahrensfleißbild - Schwefelsäure-Hybrid-Prozeß

	Nr	Einheit	$\psi$	$\tau$ [s]	$\tau_v$ [s]	$\tau_N$ [s]	$N_S$ [kmol s]
ELEKTROLYSE	101	ELEKTROLYTMISCHER	33	80	3	2.600	4.900
	102	ELEKTROLYSEZELLE	34	640	12	9.500	17.700
	103	TRENNUNG	4,5	390	2	1.000	2.100
	GESAMTE STUFE		5,0	1.100	17	13.100	24.700
SÄURE- SPALTUNG	104	SO <sub>3</sub> - ABSORPTION	6,1	230	11	600	1.100
	105	VERDAMPFUNG	1,4	430	3	1.200	3.100
	106	SO <sub>3</sub> - SPALTUNG	2,8	5	13	14	40
	GESAMTE STUFE		2,8	665	27	1.814	4.240
GAS- TRENNUNG	107	H <sub>2</sub> O - ABTRENNUNG	4,4	620	5	1.700	270
	108	SO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> TRENNUNG	1,6	900	3	720	3.500
	GESAMTE STUFE		4,4	1.520	8	2.420	3.770
GESAMTER PROZESS				3.285	52	17.334	32.710
			GESAMTMENGE SCHWEFELSÄURE 3.206 Mg				

Tab. C1.2: Verweilzeiten und Mengen zum Schwefelsäure-Hybrid-Prozeß

Strom Nr.	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11	
p [bar]	25,9		25,9		5,8		5,2		27,6		29,3		26,9		24,1		2,4		2,1		1,0	
T [°K]	361		294		361		366		311		311		305		430		470		380		441	
Phasen	gas		liq		liq		gas		liq		liq		liq		gas		gas		gas		gas	
m [kg/s]	10,6		95,7		710,0		9,6		18,8		275,7		375,3		1,9		710,0		719,6		85,0	
n [kmol/s]	5,3		5,3		15,2		0,5		0,2		14,8		6,1		0,1		23,2		23,3		2,7	
$\dot{m}/\dot{m}_{H_2}$ [-]	1,0		9,0		66,8		0,9		1,8		25,9		35,3		0,2		66,8		67,7		8,0	
$\dot{n}/\dot{n}_{H_2}$ [%]	100		100		288		3		5		281		115		1		440		442		50	
Stoff	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
H <sub>2</sub>	100	100																				
O <sub>2</sub>							19,8	33,1							100	100			12,1	11,7	100	100
H <sub>2</sub> O			100	100	24,5	63,5					95,6	98,7	1,5	5,1			37,9	64,5	37,4	64,0		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					73,3	34,9																
SO <sub>3</sub>																						
SO <sub>2</sub>					2,2	1,6	80,2	66,9	100	100	4,4	1,3	98,5	94,9			50,1	24,0	50,5	24,3		

Tab. C1.1: Mengen- und Massenströme zum Schwefelsäure-Hybrid-Prozess

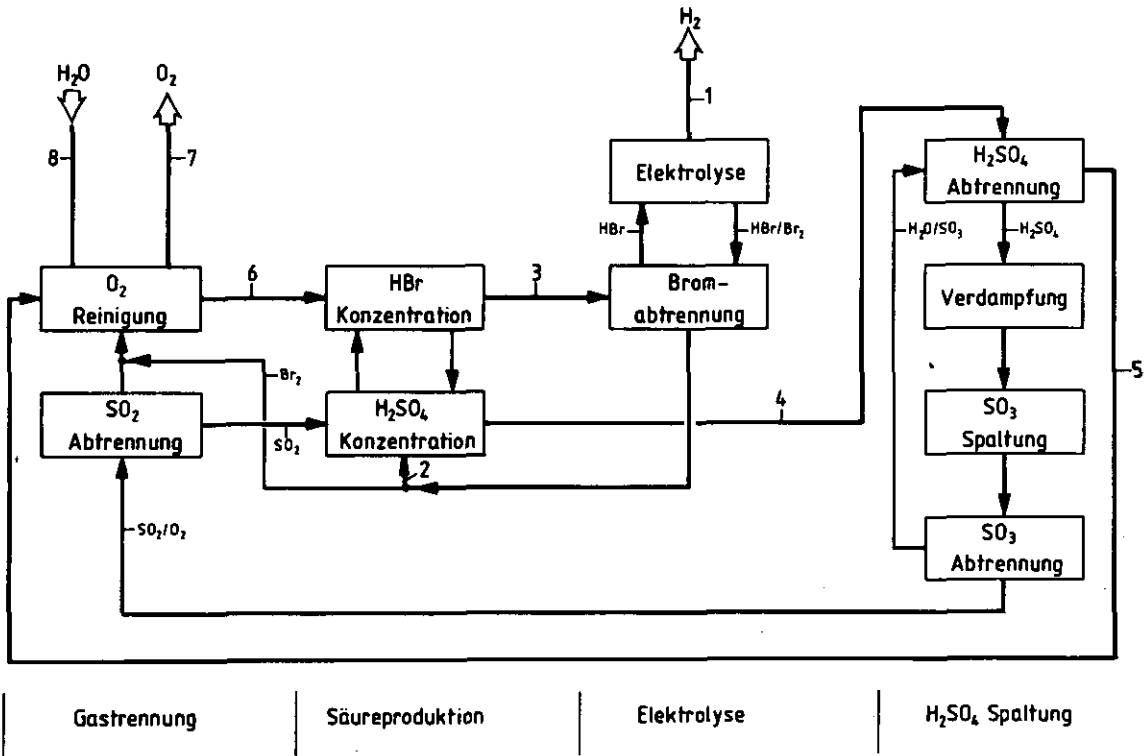


Abb. C2.1: Verfahrensfließbild - Bromwasserstoff-Hybrid-Prozeß

Strom Nr.	1		2		3		4		5		6		7		8	
p [bar]	1,0		1,0		1,0		1,0		1,0		1,0		1,0		1,0	
T [°K]	353		293		313		348		293		293		293		293	
Phasen	gas		liq		gas		liq		liq		liq		gas		liq	
$\dot{m}$ [kg/s]	9,5		795,5		924,9		621,4		272,1		423,4		75,5		85,0	
$\dot{n}$ [kmol/s]	4,7		5,0		10,4		13,0		13,0		17,7		2,4		4,7	
$\dot{m}/\dot{m}_{H_2}$ [-]	1,0		83,6		97,2		65,3		28,6		44,5		7,9		8,9	
$\dot{n}/\dot{n}_{H_2}$ [-]	1,0		1,0		2,2		2,8		2,8		3,7		0,5		1,0	
Stoff	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
H <sub>2</sub>	100	100														
O <sub>2</sub>													100	100		
H <sub>2</sub> O							23,2	61,8	81,7	95,2	68,7	91,3			100	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>							69,5	34,0			7,1	1,7				
SO <sub>2</sub>									1,5	0,5						
HBr					82,0	90,0	6,8	4,0	16,7	4,3	22,6	6,7				
Br <sub>2</sub>			100	100	18,0	10,0	0,5	0,2			1,7	0,3				

Tab. C2.1: Mengen- und Massenströme zum Bromwasserstoff-Hybrid-Prozeß

	Nr	EINHEIT	VERGLEICHS EINHEIT NR	$\psi$	$\tau$ [s]	$\tau_v$ [s]	$\tau_N$ [s]	$N_S$ [KMOL S]	$N_{Br}$ [KMOL BR]
SÄUREPRO- DUKTION	201	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -KONZENTRATION	-	4.7	90	55	4.600	1.100	7.200
	202	HBR - KONZENTRATION	-	5.9	100	55	5.100	4.100	12.700
	GESAMTE STUFE			5.7	190	110	9.700	5.200	19.900
SCHWEFELSÄURE SPALTUNG	203	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - ABTRENNUNG	504	5.8	4.300	10	6.200	10.100	700
	204	VERDAMPFUNG	105	1.9	430	4	1.600	3.800	-
	205	SO <sub>3</sub> - SPALTUNG	106	3.7	5	17	20	360	-
	206	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - ABTRENNUNG	+107 104	5.8	850	21	3.000	8.900	-
	GESAMTE STUFE			2.8	5.585	61	10.820	23.160	700
GAS- TRENNUNG	207	SO <sub>2</sub> - ABTRENNUNG	108	1.5	700	3	540	2.700	-
	208	O <sub>2</sub> - REINIGUNG	-	4.3	280	3	490	10	70
	GESAMTE STUFE			4.3	980	6	1.030	2.710	70
ELEKTRO- LYSE	209	BROM - ABTRENNUNG	+103 104	70	310	78	11.300	-	8.500
	210	ELEKTROLYSE	102	70	640	25	19.600	-	14.700
	GESAMTE STUFE			2.2	950	103	30.900	-	23.200
GESAMTER PROZESS					7.705	280	52.450	31.070	43.870
			GESAMTMENGE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3.045 Mg			GESAMTMENGE HBR 3.555 Mg			

Tab. C2.2: Verweilzeiten und Mengen zum Bromwasserstoff-Hybrid-Prozeß

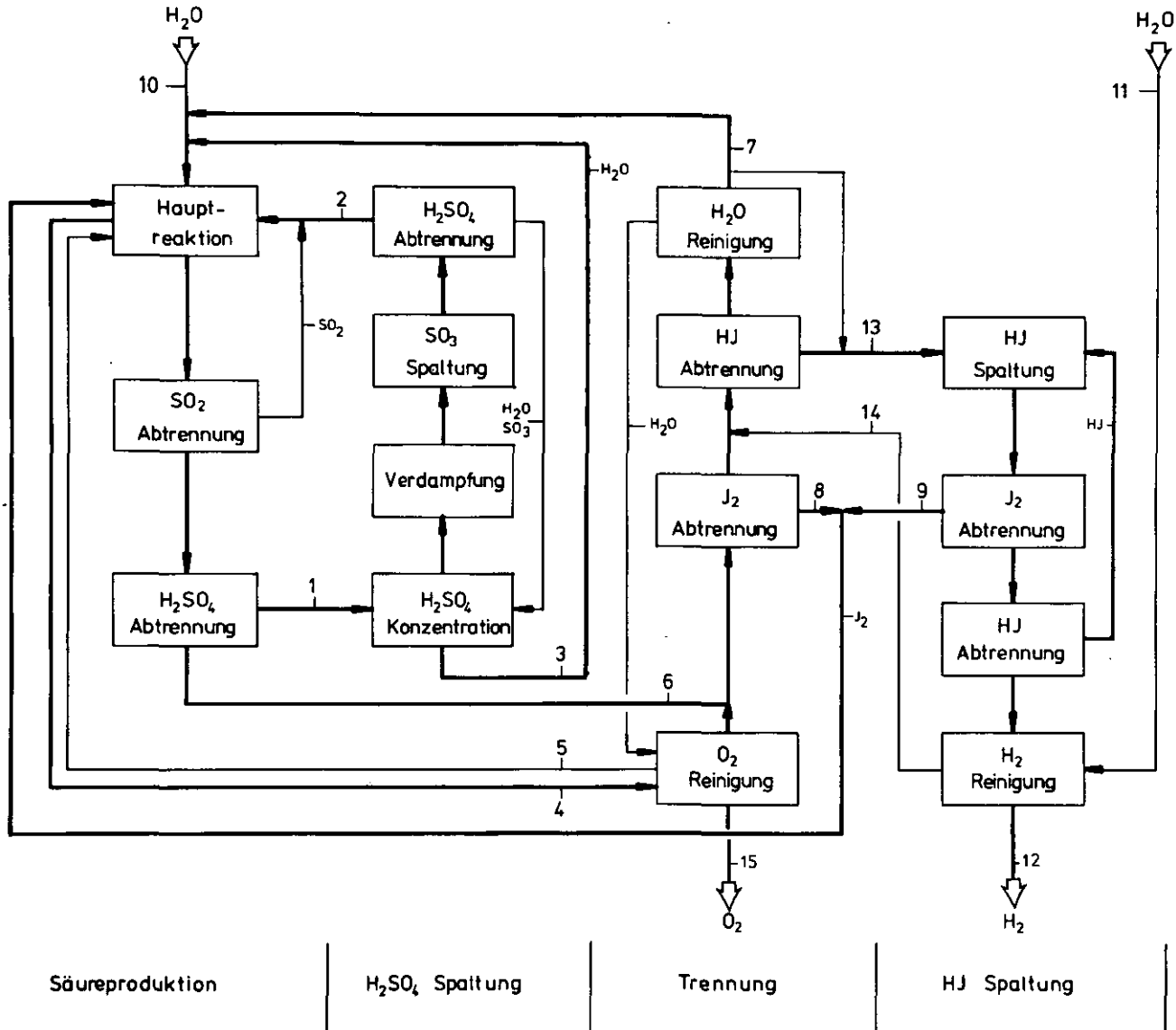


Abb. C3.1: Verfahrensfließbild - Schwefelsäure-Jod-Kreisprozeß

Strom Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
P [bar]	1,0	1,8	1,8	1,0	$80,0 \cdot 10^{-3}$	1,8	1,8	1,8
T [°K]	400		425	298		363	400	400
Phasen	liq	gas	gas	gas	liq	liq	liq	liq
$\dot{m}$ [kg/s]	845,6	411,1	434,7	140,6	1,6	11201,7	948,3	9057,0
$\dot{n}$ [kmol/s]	26,0	8,9	24,1	2,9	0,1	96,2	52,2	35,7
$\dot{m}/\dot{m}_{H_2}$ -	88,9	43,2	45,7	14,8	0,2	1177,2	99,7	951,8
$\dot{n}/\dot{n}_{H_2}$ -	5,5	1,9	5,1	0,6	0,01	20,4	11,1	7,6
Stoff	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
H <sub>2</sub>								
O <sub>2</sub>			18,4	26,5			53,7	82,0
H <sub>2</sub> O	45,3	81,8	8,1	20,6	100	100	3,7	9,8
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	54,7	18,2					52,9	94,3
SO <sub>2</sub>			73,5	52,9			8,2	52,8
HJ							99,0	99,8
J <sub>2</sub>							9,2	0,2
							1,0	0,2
							11,0	10,0
							80,6	37,0
								100
								100

Tab. C3.1: Mengen- und Massenströme zum Schwefelsäure-Jod-Kreisprozeß

Strom Nr.	9	10	11	12	13	14	15
p [bar]							
T [°K]	400						
Phasen							
$\dot{m}$ [kg/s]	1210,0	47,7	38,3	9,5	1268,8	87,5	76,4
$\dot{n}$ [kmol/s]	4,8	2,6	2,1	4,7	9,9	2,6	2,4
$\dot{m}/\dot{m}_{H_2}$ [-]	127,2	5,0	4,0	1,0	133,3	9,2	8,0
$\dot{n}/\dot{n}_{H_2}$ [-]	1,0	0,6	0,5	1,0	2,1	0,5	0,5
Stoff	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%
H <sub>2</sub>					100	100	
O <sub>2</sub>							98,9
H <sub>2</sub> O		100	100	100	100	0,1	0,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						44,7	85,2
SO <sub>2</sub>						1,1	2,0
HJ						99,0	99,0
J <sub>2</sub>	100	100				55,3	14,8
					0,9	0,5	

Tab. C3.1: Fortsetzung

	Nr	Einheit	Vergleichs Einheit Nr	$\psi$	$\tau$ [s]	$\tau_v$ [s]	$\tau_N$ [s]	$N_S$ [kmol S]	$N_J$ [kmol J]
SÄURE- PRODUKTION	301	HAUPTREAKTION	507	36	1.100	49	9.000	14.900	20.400
	302	SO <sub>2</sub> - ABTRENNUNG	508	36	70	15	2.400	4.000	5.400
	303	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - ABTRENNUNG	-	26	100	4	2.600	500	8.000
	GESAMTE STUFE			26	1.270	68	13.000	19.400	33.800
SCHWEFELSÄURE- SPALTUNG	304	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - KONZENTRATION	2 + 504	5.5	8.600	36	11.700	10.000	-
	305	VERDAMPFUNG	105	1.1	430	2	940	4.000	-
	306	SO <sub>3</sub> - SPALTUNG	106	2.2	5	10	10	530	-
	307	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - ABTRENNUNG	+ 104 107	4.8	850	13	1.800	8.600	-
	GESAMTE STUFE			5.5	9.885	61	14.450	23.130	
TRENNUNG	308	JOD - ABTRENNUNG	507	20.4	1.100	28	5.100	-	20.200
	309	HJ - ABTRENNUNG	504	13.3	4.300	44	14.200	-	12.100
	310	H <sub>2</sub> O - REINIGUNG	508	11.1	70	5	740	-	-
	311	O <sub>2</sub> - REINIGUNG	104	0.6	230	1	60	-	-
	GESAMTE STUFE			21.5	5.700	78	21.100	-	32.300
HJ - SPALTUNG	312	HJ - SPALTUNG	106	6.3	5	30	30	-	150
	313	JOD - ABTRENNUNG	107	6.3	620	7	2.400	-	10.600
	314	HJ - ABTRENNUNG	108	5.8	900	11	2.600	-	11.200
	315	H <sub>2</sub> - REINIGUNG	104	5.3	230	10	520	-	-
	GESAMTE STUFE			2.6	1.755	58	5.550	-	21.950
GESAMTER PROZESS					18.610	265	53.100	42.530	88.050
			GESAMTMENGE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		4.170 Mg		GESAMTMENGE HJ		11.270 Mg

Tab. C3.2: Verweilzeiten und Mengen zum Schwefelsäure-Jod-Kreis-  
prozeß

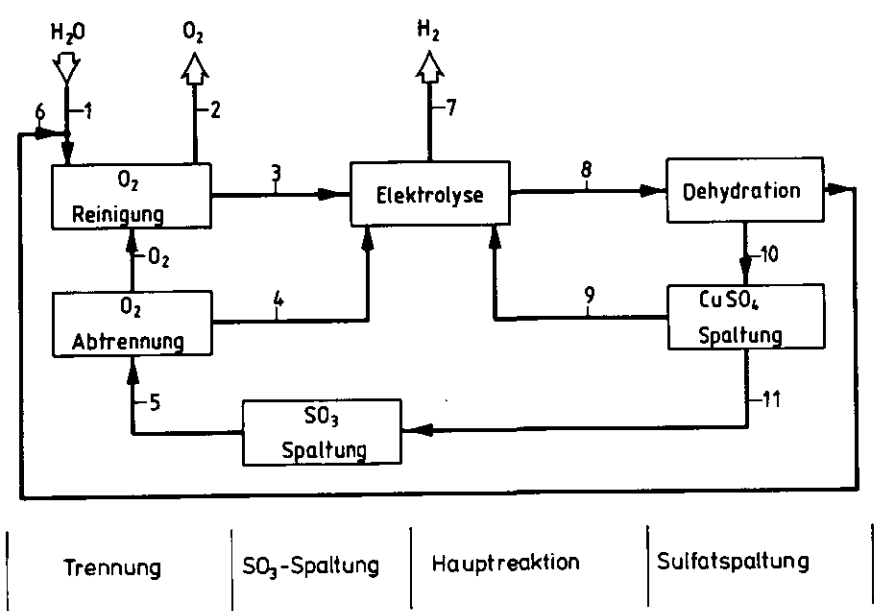


Abb. C4.1: Verfahrensfließbild - Kupfersulfat-Hybrid-Prozeß



Strom Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
p [bar]	1,0	1,0	30,4	30,6	95,8·10 <sup>-3</sup>	1,0	30,4	30,4	30,4	95,8·10 <sup>-3</sup>	95,8·10 <sup>-3</sup>
T [°K]	298	280	298	298	1300	373	298	298	298	1000	1000
Phasen	liq	gas	liq	liq	gas	gas	gas	sol	sol	sol	gas
ṁ [kg/s]	85,1	75,6	557,6	272,5	386,3	434,5	9,5	1204,5	383,7	769,9	386,1
ṅ [kmol/s]	4,7	2,4	29,4	4,2	7,2	24,1	4,7	4,8	4,8	4,8	6,7
ṅ/ṅ <sub>H<sub>2</sub></sub> [-]	8,9	7,9	58,6	28,6	40,6	45,7	1,0	1,0	40,3	80,9	40,6
ṅ/ṅ <sub>H<sub>2</sub></sub> [%]	100	50	623	89	152	511	100	102	102	102	140
Stoff	wt% at%	wt% at%	wt% at%	wt% at%	wt% at%	wt% at%	wt% at%	wt% at%	wt% at%	wt% at%	wt% at%
H <sub>2</sub>							100 100				
O <sub>2</sub>		100 100			19,6 32,9					15,4 27,8	
H <sub>2</sub> O	100 100		93,2 98,0		100 100			100 100			
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O											
CuSO <sub>4</sub>										100 100	
CuO									100 100		
SO <sub>3</sub>				3,0 2,5	2,1 1,4						22,8 16,5
SO <sub>2</sub>			6,8 2,0	97,0 97,5	78,3 65,7						61,8 55,7

Tab. C4.1: Mengen- und Massenströme zum Kupfersulfat-Hybridprozeß

Nr	Einheit	Vergleichs Einheit Nr	$\psi$	$\tau$ [s]	$\tau_v$ [s]	$\tau_N$ [s]	$N_S$ [kmol S]	$N_{Cu}$ [kmol Cu]
401	ELEKTROLYSE	101- 103	8,1	1.100	28	21.200	12.300	12.300
402	DEHYDRATION	-	1	3.990	187	4.100	4.100	4.100
403	CuSO <sub>4</sub> - SPALTUNG	-	1	48 h	1.800	177·10 <sup>3</sup>	835·10 <sup>3</sup>	835·10 <sup>3</sup>
404	SO <sub>3</sub> - SPALTUNG	-	1,4	5	270	7	7	-
405	O <sub>2</sub> - ABTRENNUNG	108	1,5	450	2	360	1.700	-
406	O <sub>2</sub> - REINIGUNG	-	6,7	94	4	540	-	-
GESAMTER PROZESS				50 h	2.300	200·10 <sup>3</sup>	850·10 <sup>3</sup>	850·10 <sup>3</sup>
				GESAMTMENGE KUPFERSULFAT: 213.000 Mg				

Tab. C4.2: Verweilzeiten und Mengen zum Kupfersulfat-Hybridprozeß

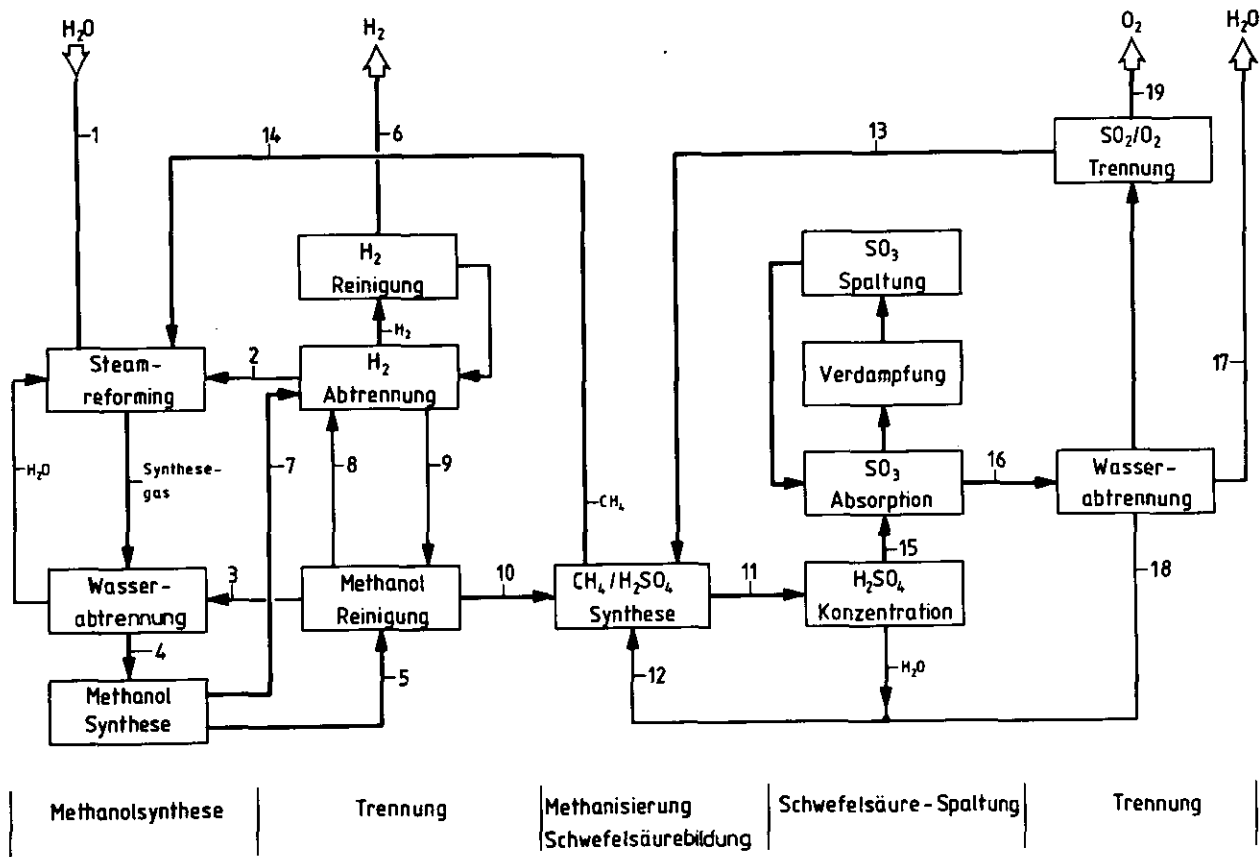


Abb. C5.1: Verfahrensfliessbild - Methan-Methanol-Schwefelsäure-Kreisprozeß

Strom Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
p [bar]	32,1	32,0	24,8	106,0	4,5	26,2	2,0	1,7	-
T [°K]	603	435	> 311	339	-	311	311	< 311	-
Phasen	gas	gas	gas	gas	liq	gas	gas	gas	liq
$\dot{m}$ [kg/s]	113,6	50,9	1,1	235,3	176,8	8,8	57,9	2,5	0,7
$\dot{n}$ [kmol/s]	6,3	3,7	0,03	23,2	6,5	4,4	7,9	0,2	0,02
$\Delta \hat{h}_{H_2}$ [-]	12,9	5,8	0,1	26,8	20,2	1,0	6,6	0,3	0,08
$\hat{h}/\hat{h}_{H_2}$ [%]	144	84	0,7	528	147	100	181	4	0,5
Stoff	wt% at%	wt% at%	wt% at%	wt% at%	wt% at%	wt% at%	wt% at%	wt% at%	wt% at%
H <sub>2</sub>			4,6 31,7	0,4 5,7	13,8 70,0	0,1 1,2	100 100	18,9 69,2	6,1 43,0
O <sub>2</sub>									
H <sub>2</sub> O	100 100	ppm 0,1			0,2 0,1	19,6 29,7		0,1 ppm	0,4 0,3 5,6 9,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>									
SO <sub>2</sub>									
CO <sub>2</sub>			19,9 6,2	53,6 41,4	39,6 9,1	0,6 0,5		15,8 2,6	38,5 12,6
CO			7,8 3,8		31,7 11,5			6,7 1,8	2,4 1,3
CH <sub>4</sub>			67,2 58,0	6,0 12,7	14,6 9,2	0,6 1,1		57,3 26,1	41,3 37,6
CH <sub>3</sub> OH			0,6 0,2	30,5 32,8	0,1 0,1	78,8 67,3		1,2 0,3	11,3 5,2 94,4 90,5
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>				9,5 7,4		0,3 0,2			

Tab. C5.1: Mengen- und Massenströme zum Methan-Methanol-Prozeß

Strom Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
p [bar]	51,7	51,7	30,0	51,7	31,7	2,1	1,5	35,0	-	1,4
T [°K]	311	572	340	408	< 400	528	533	396	-	-
Phasen	liq	liq	liq	liq	gas	liq	gas	liq	liq	gas
$\dot{m}$ [kg/s]	174,6	537,1	157,5	275,2	70,2	517,8	517,8	34,3	138,2	70,2
$\dot{n}$ [kmol/s]	6,3	10,4	8,5	4,4	4,4	9,3	15,9	1,9	7,4	2,2
$\Delta \hat{h}_{H_2}$ [-]	19,9	61,3	18,0	31,4	8,0	59,0	59,0	3,9	15,8	8,0
$\hat{h}/\hat{h}_{H_2}$ [%]	143	236	193	99	100	211	361	43	168	50
Stoff	wt% at%	wt% at%	wt% at%	wt% at%	wt% at%	wt% at%	wt% at%	wt% at%	wt% at%	wt% at%
H <sub>2</sub>										
O <sub>2</sub>				0,6 2,0			13,5 13,8			100 100
H <sub>2</sub> O	19,8 30,6	20,0 57,6	95,6 98,7			17,0 52,7	32,3 58,5	100 100	94,9 98,5	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		80,0 42,4				83,0 47,3				
SO <sub>2</sub>			4,4 1,3	99,4 98,0			54,2 27,7		5,1 1,5	ppm ppm
CO <sub>2</sub>										
CO										
CH <sub>4</sub>					100 100					
CH <sub>3</sub> OH	79,9 69,3									
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	0,3 0,1									

Tab. C5.1: Fortsetzung

	Nr	EINHEIT	VERGLEICHSEINHEIT Nr	$\psi$	$\tau$ [s]	$\tau_v$ [s]	$\tau_N$ [s]	$N_S$ [KMOL S]	$N_C$ [KMOL C]
METHANOL-SYNTHESE	501	STEAMREFORMING	-	6,3	270	53	940	-	920
	502	H <sub>2</sub> O - ABTRENNUNG	-	8,3	170	2	180	-	60
	503	CH <sub>3</sub> OH - SYNTHESE	-	5,3	220	25	2.500	-	3.600
	GESAMTE STUFE			4,0	660	80	3.620	-	4.580
TRENNUNG	504	CH <sub>3</sub> OH - REINIGUNG	-	1,5	4.300	5	1.600	-	4.800
	505	H <sub>2</sub> -ABTRENNUNG, REINIGUNG	-	1,9	580	1	380	-	720
	GESAMTE STUFE			3,3	4.880	6	1.980		5.520
CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> BILDUNG	506	NACHREAKTION	-	1,4	100	1	150	-	310
	507	HAUPTREAKTION	-	4,4	1.100	6	1.100	-	470
	GESAMTE STUFE			4,4	1.200	7	1.250	1.200	780
SCHWEFELSAURE-SPALTUNG	508	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - KONZENTRATION	-	2,4	70	1	160	300	-
	509	SO <sub>3</sub> - ABSORPTION	104	5,7	230	10	520	840	-
	510	VERDAMPFUNG	105	1,4	430	3	1.200	2.600	
	511	SO <sub>3</sub> - SPALTUNG	106	2,6	5	12	13	30	-
	GESAMTE STUFE			2,4	735	26	1.893	3.770	-
TRENNUNG	512	H <sub>2</sub> O - ABTRENNUNG	107	3,6	620	4	1.400	180	-
	513	SO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> TRENNUNG	108	1,5	590	3	680	2.800	-
	GESAMTE STUFE			3,6	1.210	7	2.080	2.980	-
GESAMTER PROZESS					8.685	120	10.832	7.950	10.880
			GESAMTMENGE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 779 Mg			GESAMTMENGE CH <sub>3</sub> OH 348 Mg			

Tab. C5.2: Verweilzeiten und Mengen zum Methan-Methanol-Kreisprozeß

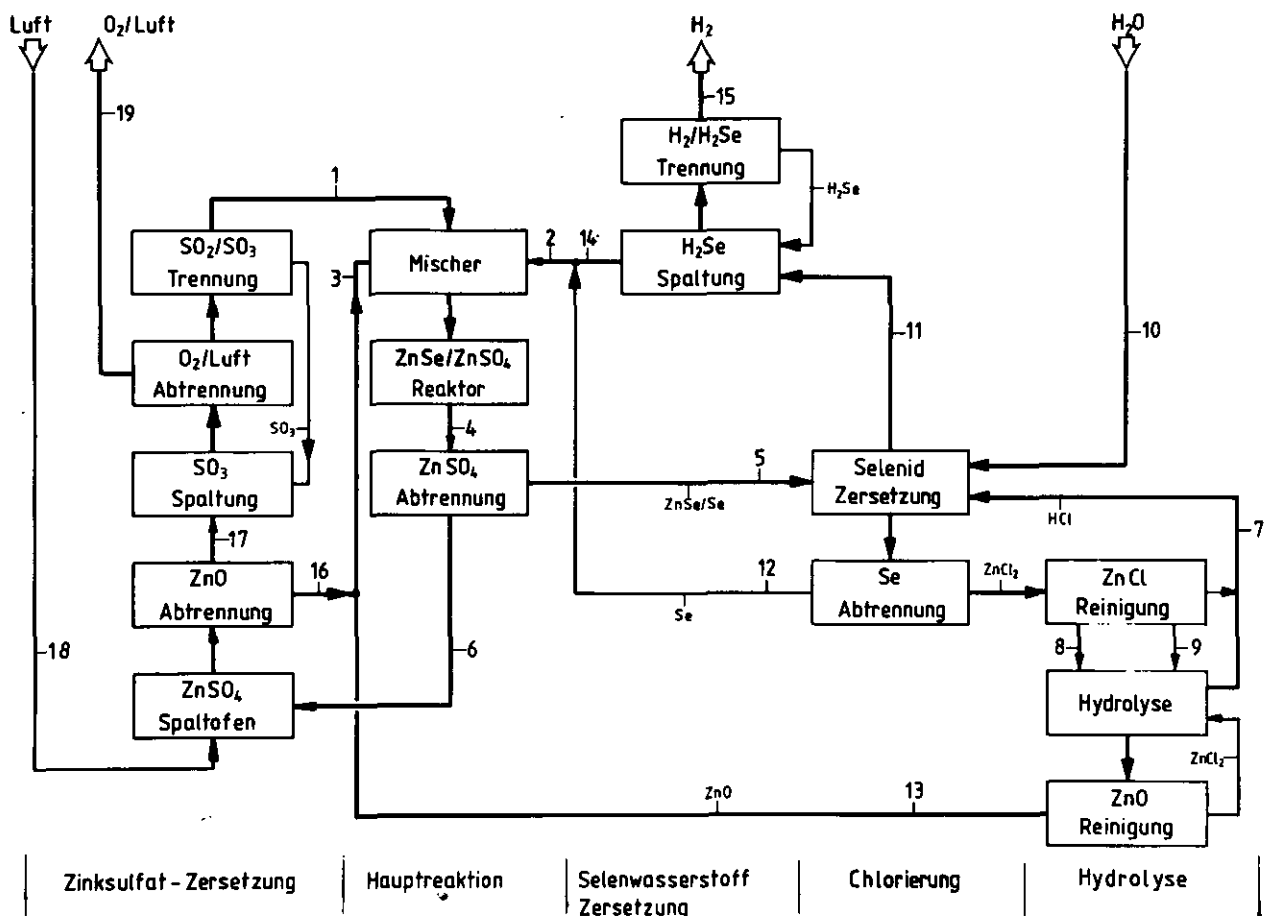


Abb. C6.1: Verfahrensfließbild - Zink-Selen-Kreisprozeß

Strom Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
p [bar]	5,0	-	-	-	-	-	1,0	-	4,0	2,0
T [°K]	800	750	1160	525	325	500	400	590	525	300
Phasen	gas	liq	sol	sol/liq	sol	sol	gas	sol	gas	liq
$\dot{m}$ [kg/s]	241,9	447,8	615,3	1305,0	695,3	610,0	535,5	515,6	68,1	68,1
$\dot{n}$ [kmol/s]	3,8	5,7	7,6	9,5	5,7	3,8	19,5	3,8	3,8	3,8
$\dot{m}/\dot{m}_{H_2}$ [-]	32,3	59,7	82,0	174,0	92,7	81,3	71,4	68,8	9,1	9,1
$\dot{n}/\dot{n}_{H_2}$ [-]	1,0	1,5	2,0	2,5	1,5	1,0	5,2	1,0	1,0	1,0
Stoff	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
H <sub>2</sub>										
O <sub>2</sub>										
H <sub>2</sub> O							32,0	49,0		
ZnSO <sub>4</sub>				46,8	40,0		100	100		
ZnO			100	100						
ZnSe				41,8	40,0	78,5	66,7			
ZnCl <sub>2</sub>								100	100	
HCl							68,0	51,0		
H <sub>2</sub> Se										
Se		100	100		11,4	20,0	21,5	33,3		
SO <sub>3</sub>										
SO <sub>2</sub>	100	100								
Luft										

Tab. C6.1: Mengen- und Massenströme zum Zink-Selen-Kreisprozeß

Strom Nr.	11	12	13	14	15	16	17	18	19
p [bar]	2,0	4,1	-	5,4	30,6	-	1,0	1,0	1,0
T [°K]	300	524	900	750	300	1160	1160	325	383
Phasen	gas	liq	sol	liq	gas	sol	gas	gas	gas
$\dot{m}$ [kg/s]	306,1	149,4	307,8	298,3	7,5	307,8	353,3	51,1	111,7
$\dot{n}$ [kmol/s]	3,8	1,9	3,8	3,8	3,	3,8	7,2	1,8	3,6
$\dot{m}/\dot{m}_{H_2}$ [-]	40,8	19,9	41,0	39,8	1,0	41,0	47,1	6,8	14,9
$\dot{n}/\dot{n}_{H_2}$ [-]	1,0	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,9	0,5	1,0
Stoff	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%
H <sub>2</sub>					100	100			
O <sub>2</sub>							14,7	22,6	54,3
H <sub>2</sub> O									51,6
ZnSO <sub>4</sub>									
ZnO			100	100		100	100		
ZnSe									
ZnCl <sub>2</sub>									
HCl									
H <sub>2</sub> Se	100	100							
Se		100	100		100	100			
SO <sub>3</sub>							11,9	7,4	
SO <sub>2</sub>							58,9	45,4	
Luft							14,5	24,6	45,7

Tab. C6.1: Fortsetzung

	NR	EINHEIT	VERGLEICHSEINHEIT NR	$\psi$	$\tau$ [s]	$\tau_v$ [s]	$\tau_N$ [s]	$N_S$ [KMOL S]	$N_{ZN}$ [KMOL ZN]	$N_{SE}$ [KMOL SE]	$N_{CL}$ [KMOL CL]
HAUPT-REAKTION	601	MISCHER	-	4,5	45	3	105	20	150	220	-
	602	ZnSe/ZnSO - REAKTOR	-	4,5	1.205	711	5.600	20	13.700	6.930	-
	603	ZnSO <sub>4</sub> - ABTRENNUNG	-	2,5	2.220	19	5.600	8.400	9.200	1.400	-
	GESAMTE STUFE			4,5	3.470	733	11.305	8.440	23.050	8.550	-
CHLORIER-UNG	604	SELENID - ZERSETZUNG	-	7,6	300	4	2.300	-	1.100	1.700	3.000
	605	SELEN - ABTRENNUNG	-	5,7	50	1	280	-	190	100	520
	GESAMTE STUFE			8,7	350	5	2.580	-	1.290	1.800	3.520
HYDROLYSE	606	ZnCL <sub>2</sub> - REINIGUNG	-	5,2	300	2	1.500	-	1.100	-	2.800
	607	HYDROLYSE	-	15	310	30	880	-	3.300	-	6.600
	608	ZnO - REINIGUNG	-	1,3	5	4	10	-	20	-	-
	GESAMTE STUFE			5,2	615	36	2.490	-	4.420	-	9.400
ZnSO <sub>4</sub> - ZERSETZUNG	609	ZnSO <sub>4</sub> - SPALTOFEN	-	2,9	60	120	180	560	560	-	-
	610	ZnO - ABTRENNUNG	-	2,9	5	10	15	50	50	-	-
	611	SO <sub>3</sub> - SPALTUNG	-	0,2	5	5	1	4	-	-	-
	612	O <sub>2</sub> , LUFT - ABTRENNUNG	108	2,2	900	4	980	2.100	-	-	-
	613	SO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> - TRENNUNG	204	1,2	4.300	4	1.300	4.900	-	-	-
GESAMTE STUFE			2,9	5.270	143	2.476	7.614	610	-	-	-
H <sub>2</sub> Se - ZER-SETZUNG	614	H <sub>2</sub> Se - SPALTUNG	-	1,7	300	250	500	-	-	1.900	-
	615	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Se - TRENNUNG	108	1,7	1.100	4	900	-	-	1.400	-
	GESAMTE STUFE			1,7	1.400	254	1.400	-	-	3.300	-
GESAMTER PROZESS					11.105	1.171	20.250	16.054	29.370	13.650	12.920
				GESAMTMENGEN [Mg]		Zn SO <sub>4</sub> : 2.590: ZnO : 1.084 SE : 1.078; HCL : 470					

Tab. C6.2: Verweilzeiten und Mengen zum Zink-Selen-Kreisprozeß

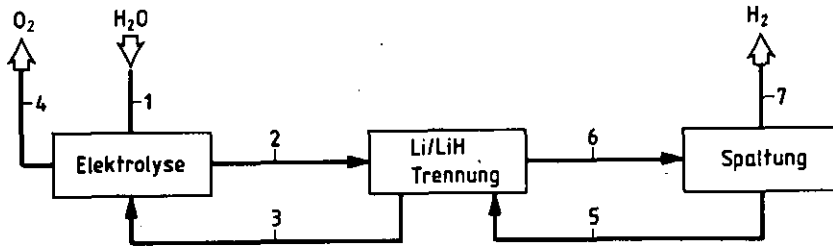


Abb. C7.1: Verfahrensfließbild - Lithiumhydrid-Hybridprozeß

Strom Nr.	1		2		3		4		5		6		7	
p [bar]	1,0		-		-		5,0		-		-		4,0	
T [°K]	249		700		913		323		933		913		973	
Phasen	liq		sol		liq		gas		liq		liq		gas	
m [kg/s]	103,3		91,1		79,6		91,7		737,1		748,7		11,6	
n [kmol/s]	5,7		11,5		11,5		2,9		94,2		94,2		5,7	
$\dot{m}/\dot{m}_{H_2}$ [-]	8,9		7,9		6,9		7,9		63,8		64,8		1,0	
$\dot{n}/\dot{n}_{H_2}$ [-]	1,0		2,0		2,0		0,5		16,4		16,4		1,0	
Stoff	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
H <sub>2</sub>													100	100
O <sub>2</sub>							100	100						
H <sub>2</sub> O	100	100												
Li					100	100			10,8	12,2				
LiH			100	100					89,2	87,8	100	100		

Tab. C7.1: Mengen- und Massenströme zum Lithiumhydrid-Hybridprozeß

	Nr	APPARAT/OPERATION	$\psi$	$\tau$ [s]	$\tau_V$ [s]	$\tau_N$ [s]	$N_{Li}$ [KMOL Li]
ELEKTROLYSE	701	LITHIUM-VORKÜHLUNG	2,0	80	0,2	140	800
		ELEKTROLYSEZELLE	3,0	670	0,8	1.350	7.700
		GESAMTE EINHEIT	3,0	750	1	1.490	8.500
TRENNUNG	702	KRISTALLISATION	17,6	120	1	2.200	13.000
		SCHMELZUNG	26,0	130	2	3.400	20.000
		GESAMTE EINHEIT	19,6	250	3	5.600	33.000
SPALTUNG	703	LiH-VORWÄRMUNG	16,4	310	2	5.200	22.000
		LiH-SPALTUNG	16,4	130	1	2.200	13.000
		GESAMTE EINHEIT	16,4	440	3	7.400	42.000
GESAMTER PROZESS				1.440	7	14.490	83.500
GESAMTMENGE LITHIUM 580 Mg							

Tab. C7.2: Verweilzeiten und Mengen zum Lithiumhydrid-Hybrid-prozeß

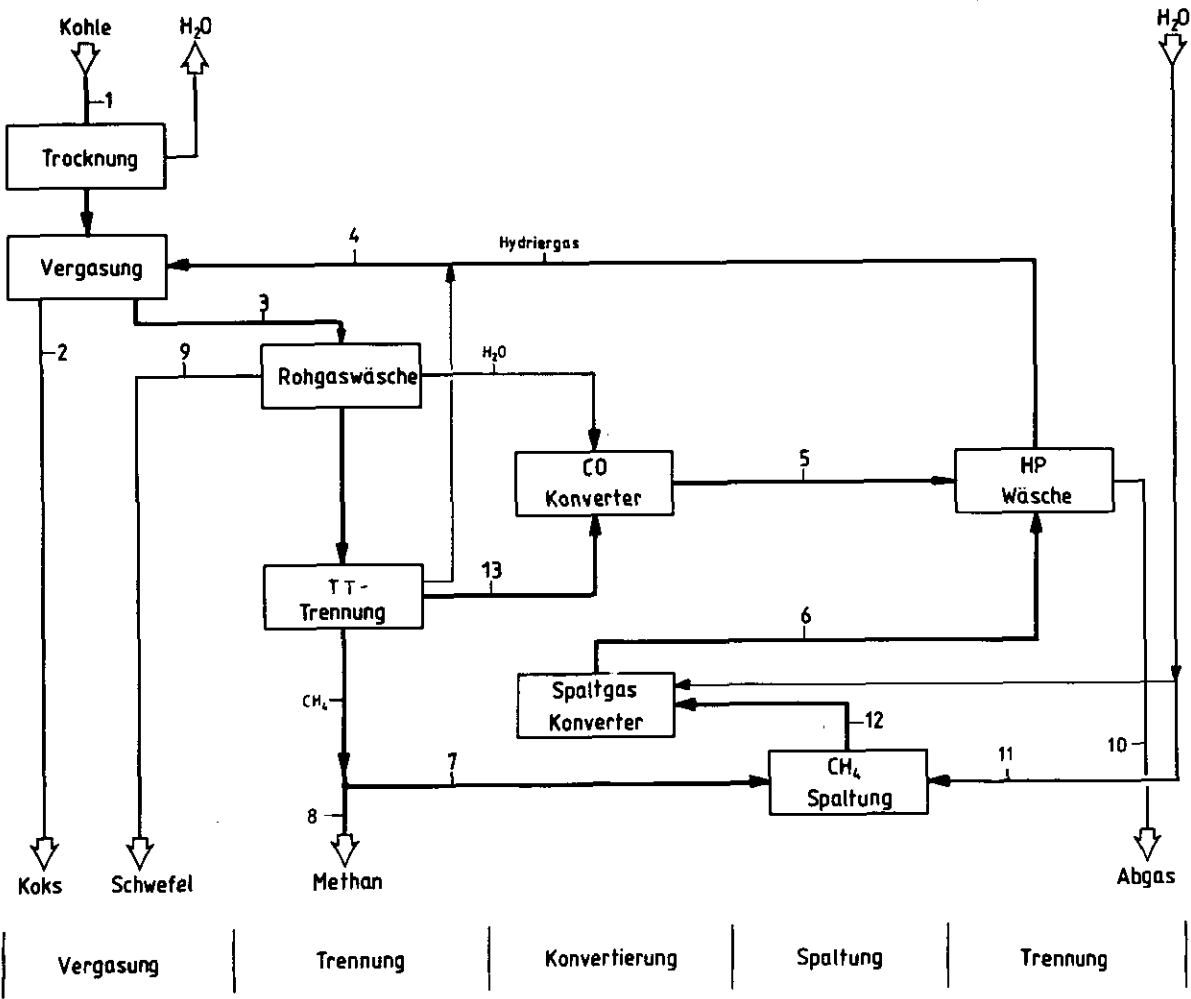


Abb. C8.1: Verfahrensfließbild - Hydrierende Kohlevergasung



Strom	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13	
	Braunkohle		Restkoks		Rohgas		Hydriergas		Konvertergas		Konvertergas		SNC		Produktgas		Schwefel		Abgas		Wasser		Spaltgas		CO-Fraktion	
P [bar]																										
T [°K]																										
Phasen -	sol		sol		gas		gas		gas		gas		gas		gas		-		gas		gas		gas		gas	
m [kg/s]	643,6		79,4		333,0		119,6		72,7		353,3		64,3		75,4		1,0		158,2		278,7		342,6		47,5	
n [kmol/s]	52,1		6,9		32,3		31,1		3,6		25,2		3,9		4,6		0,03		3,9		15,5		24,6		2,2	
m/n <sub>CH<sub>4</sub></sub> [-]	8,5		1,1		4,4		1,6		1,0		4,7		0,9		1,0		0,01		2,1		3,7		4,5		0,6	
n/n <sub>CH<sub>4</sub></sub> [%]	1142		152		708		681		80		552		85		100		0,7		85		337		535		48	
Stoff	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
C <sup>+</sup>	26,3	27,1	77,5	73,9	10,4	53,0	47,6	90,9	5,1	50,5	5,7	39,8							0,1	2,0			5,4	37,5	2,4	25,0
H	2,0	24,6	2,3	25,7	19,3	11,1			3,2	3,5	56,9	44,3							4,9	10,9	100		59,8	46,2		
O	9,7	7,5	0,1		40,7	26,2	21,2	5,1	1,0	1,3	6,3	5,5	93,8	96,6	93,8	96,6			ppm	ppm			6,5	5,6	1,5	2,0
N	0,4	0,4	0,3	0,4	2,6	0,9							6,0	3,3	6,0	3,3										
S	0,2	ppm	0,4		7,6	1,8	5,7	0,5	77,2	35,1	28,3	9,0					100	100	94,9	97,6			19,0	11,2		
H <sub>2</sub> O	59,0	40,4			15,0	5,8	18,2	2,5	5,1	3,7	2,8	1,4	0,2	0,1	0,2	0,1			ppm	ppm			9,3	8,6	83,2	63,2
Asche	2,4	-	19,4	-	0,3	0,1																				
N <sub>2</sub>					3,4	1,4	7,3	1,0	8,4	6,0									ppm	ppm					12,9	9,8

+ Nur für Ströme 1, 2 und 9

Tab. C8.1: Mengen- und Massenströme zur Hydrierenden Kohlevergasung

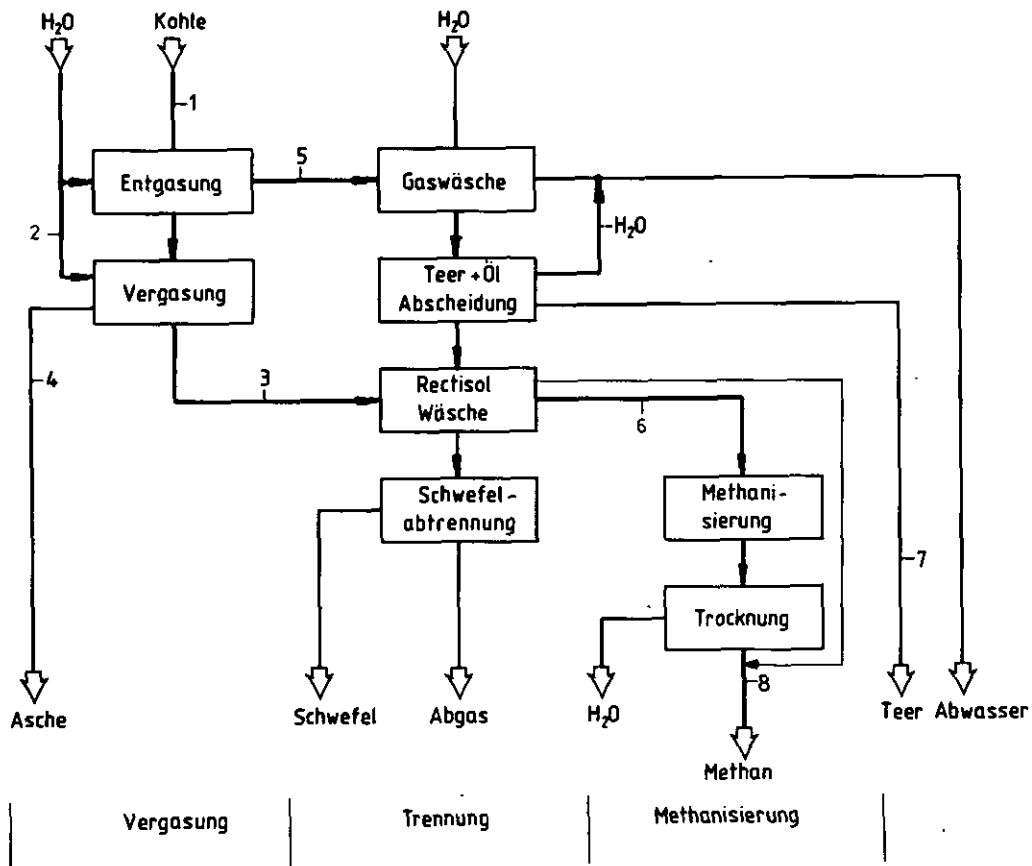


Abb. C9.1: Verfahrensfließbild - Wasserdampf-Kohlevergasung

Strom		1		2		3		4		5		6		7		8	
		Steinkohle		Wasser		Rohgas		Asche		Entgasungs- gas		Mischgas		Teer, Öl		Produktgas	
T [°K]		-		1060		1060		-		970		470		-		300	
$\dot{m}$ [kg/s]		116,1		227,0		360,7		11,6		219,8		89,0		19,6		48,6	
$\dot{n}$ [kmol/s]		13,2		12,6		20,4				10,2		8,7				3,0	
$\dot{m}/\dot{n}_{\text{SHG}}$ [-]		2,4		4,7		7,4		0,2		4,5		1,8		0,4		1,0	
$\dot{n}/\dot{n}_{\text{SHG}}$ [-]		4,5		4,2		6,9				3,4		2,9				1,0	
Stoff		wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
C <sup>+</sup>	H <sub>2</sub>	72,1	52,9			3,2	27,8			ppm	0,3	13,4	67,8			0,3	2,1
H	H <sub>2</sub> O	4,6	40,2	100	100	50,8	49,9			76,3	91,6						
O	CH <sub>4</sub>	5,3	2,9			3,0	3,3			2,9	3,9	19,3	12,3			91,9	93,9
N	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	1,3	0,8							1,8	1,0					6,4	3,5
S	CO <sub>2</sub>	0,7	0,2			35,4	14,2			4,7	2,3	35,5	8,3			1,4	0,5
H <sub>2</sub> O	CO	6,0	2,9			7,3	4,6			14,0	0,6	31,8	11,6			ppm	ppm
Asche	NH <sub>3</sub>	10,0	-					100	100	0,2	0,3						
	N <sub>2</sub>					0,2	0,1										
	H <sub>2</sub> S					0,1	ppm			ppm	ppm						

\*Nur für Strom 1 + 4

Tab. C9.1: Mengen- und Massenströme zur Wasserdampf-Kohlevergasung

VER- FAHREN	APPARAT	$\psi$	$\tau$ [s]	$\tau_v$ [s]	$\tau_n$ [s]	$n_c$ [KMOL C]	$m_{\text{KOHLE}}$ [MG]
WKV	WIRBELBETT- GASGENERATOR	8,7	3.000 20	12,8	13.200	21.000	348
HKV	RÖHRENSPALTOFEN (STEAMREFORMER)	4,3	5 - 6	3,4	25	23	-

Tab. C10: Verweilzeiten des Wirbelbett-Gasgenerators und des Röhrenspaltofens